SÉRIE VIII. — TOME VIII. N° 11. NOVEMBRE 1947.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

L'ÉCOULEMENT DES MÉTAUX (1)

Par E. N. DA C. ANDRADE, F. R. S.

Sommaire. — L'analyse de l'écoulement des métaux polycristallins, appelé « fluage », est beaucoup simplifiée si, au lieu d'opérer avec une charge constante, on agit à effort constant, ce qu'on peut réaliser par des mécanismes convenables. A effort constant il y a pour les métaux les plus divers deux régimes de fluage, le temporaire et le permanent, dont l'importance relative pour un métal déterminé varie avec la température. Pendant une recristallisation quelconque les lois se modifient.

Le fluage des monocristaux est caractérisée par des plans et des directions cristallines de glissement, par un très petit effort de cisaillement critique et par un durcissement marqué pendant la déformation. On cherche à expliquer les phénomènes par une théorie fondée sur des dislocations qui se propagent à travers le cristal. L'état de surface du monocristal joue un rôle considérable. L'étude de la déformation des monocristaux permet de suggérer un mécanisme pour le fluage des métaux ordinaires.

Il y a aujourd'hui dans les sciences physiques une certaine réalité qui manquait au temps où j'étais étudiant. C'était le bon temps où l'on croyait encore à l'éther et où le bon vin se vendait à 1 f la bouteille. Dans ce temps-là, pour les physiciens académiques, il n'y avait que deux espèces de solides : le solide rigide, objet de la mécanique classique, et le solide parfaitement élastique, objet des traités d'élasticité. On savait dans les ateliers que l'on pouvait déformer les métaux d'une façon permanente, mais on n'en parlait pas dans les Universités, comme on ne parlait pas dans les salons de certaines vérités de la vie sociale bien connues de l'homme de la rue.

Aujourd'hui rien n'est sacré, rien n'est trop vulgaire. On ne croit plus à l'éther, on n'admet plus l'existence en physique de ce que l'on ne peut pas mesurer, et l'on accepte dans les laboratoires de physique des substances douteuses comme les gels. On admet même que les solides peuvent se déformer sensiblement et que cette déformation peut s'augmenter avec le temps. Les métaux, dans des circonstances convenables, s'écoulent ou fluent, et il est possible de discuter cet écoulement, dit « fluage ». Parce que c'est un sujet si peu banal et auquel j'ai consacré de longues années, je l'ai choisi pour mon exposé d'aujourd'hui.

Le fluage des métaux a une grande importance dans la technique moderne, car on emploie des aciers à des températures assez élevées pour qu'il y ait un véritable danger de déformation lente qui, finalement, peut aboutir à un allongement dangereux. Considérons, par exemple, les pales d'une turbine à vapeur tournant à grande vitesse; si ces pales s'allongent de quelques millièmes elles risqueront de toucher le corps de l'appareil, avec un danger évident. Dans les turbines à gaz employées dans les avions les plus récents, le danger est de beaucoup augmenté à cause des températures très élevées. Pour la physique aussi, le fluage des métaux a un intérêt considérable, comme une propriété fondamentale de l'état solide, et surtout des cristaux réels. Pour les mathématiciens qui s'occupent des propriétés des cristaux idéaux, l'écoulement a quelque chose de choquant, mais pour les physiciens qui observent avec plaisir les bizarreries de la nature, ce phénomène pose des questions qui valent la peine d'être étudiées. Je vous parlerai de quelques progrès que l'on a faits dans cet étude, mais je ne vous cacherai pas qu'il y a encore beaucoup à découvrir avant que nous puissions voir tirer ce sujet au clair.

(1) Conférence faite devant la Société française de Physique, le 24 mai 1947, lors de la remise du Prix Holweck au Professeur E. N. da C. Andrade.

A ma connaissance, il y a encore beaucoup de physiciens qui considèrent un métal, surtout un métal mou, qui s'écoule, comme une espèce de liquide très visqueux : des deux solides, le verre et le plomb, ils diraient que c'est le plomb qui se comporte comme un liquide plutôt que le verre. Par exemple, on lit dans un Traité de Physique célèbre [1], là où l'on discute la déformation des métaux : « la plasticité est la propriété que possèdent certains corps de changer de forme, dans certaines conditions, à peu près comme le font les liquides qui ont une très grande viscosité. » Même Tresca, qui en 1868 a publié à Paris la première étude vraiment scientifique que je connaisse sur l'écoulement des corps solides, a conclu que « les corps solides peuvent, sans changer d'état, s'écouler à la manière des liquides lorsqu'on exerce à leur surface des pressions suffisamment grandes ». Il a démontré, il est vrai, que des métaux comme l'acier, l'argent, le cuivre, aussi bien que l'étain et le plomb, peuvent se déformer sous des pressions élevées comme des pâtes molles; c'est ce qu'il a observé d'après les surfaces intérieures de déformation. Mais dès que l'on tient compte de la dynamique de l'écoulement, on constate que les métaux ne se classent pas parmi les liquides ordinaires, ni même anormaux.

Quelles sont les lois générales auxquelles obéissent les liquides ? Pour la classe la plus simple, les liquides que l'on nomme newtoniens, la force de frottement est proportionnelle au gradient de vitesse; la force par unité de surface et par unité de gradient donne le coefficient de viscosité, qui est constant. Pour des liquides plus complexes, de nature gélatineuse, il se trouve que la viscosité est fonction du gradient; la résistance croît moins rapidement que le gradient de vitesse, comme si la viscosité diminuait. Je ne discuterai pas ici des liquides encore plus anormaux, qui sont à peine des liquides.

Si, par contraste avec le cas d'un liquide, on expose un métal à un effort constant, la vitesse de déformation n'est pas constante. De plus, la résistance, quelle que soit la manière dont on la mesure, n'est pas proportionnelle à l'effort. Le fait que la vitesse de déformation varie pendant l'écoulement sous effort constant est un cas particulier de la grande différence entre métal et liquide. Un liquide est, en général, en équilibre thermodynamique avec son milieu : un liquide donné, de nature chimique précise, à une température et à une pression fixée, a des propriétés mécaniques bien déterminées. Il n'en est pas de même pour un métal : avec un métal pur, avec un alliage de composition bien connue, les propriétés mécaniques dépendent de l'histoire de l'échantillon en question.

Il est, en principe, impossible d'exprimer la déformation en fonction du temps et de l'effort, si l'on ne précise pas d'une façon ou d'une autre l'histoire de l'échantillon.

Les propriétés caractéristiques du « fluage » des métaux sont dues à la structure cristalline de la substance. Les verres, par exemple, qui sont beaucoup plus rigides et beaucoup plus fragiles que les métaux mous, comme le plomb, se comportent d'une façon qui ressemble assez bien à celle d'un liquide newtonien. Ils s'écoulent — bien entendu, très lentement — sous un très petit effort; la vitesse d'écoulement, sous effort constant, est constante avec le temps, et proportionnelle à l'effort. Ainsi, on peut attribuer un vrai coefficient de viscosité à un verre et, dans un domaine assez étendu de température, la viscosité varie avec la température comme celle d'un liquide simple. Le coefficient de viscosité d'un verre ordinaire vers 20° C est de l'ordre de 10^{18} et même plus. Des substances comme la poix ne s'écartent pas trop des lois d'écoulement des liquides simples. Étudier le fluage des métaux, c'est étudier les lois spéciales de la déformation permanente d'une espèce cristalline.

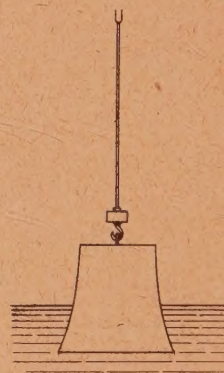


Fig. 1. — Poids hyperbolique pour effort constant.

Considérons maintenant l'écoulement d'un métal ordinaire, c'est-à-dire polycristallin, qui peut être d'une grande pureté. Nous nous demandons quelle est la relation entre la déformation et le temps quand la force est suffisante pour produire une déformation croissante. Dans certains traités mêmes modernes, on lit qu'il y a quatre étapes successives : d'abord une déformation instantanée, suivie d'un fluage à vitesse décroissante, puis un fluage à vitesse constante, et, enfin, un fluage à vitesse croissante qui mène à la rupture. Cependant, c'est à charge totale constante qu'on a réalisé de telles courbes; on a appliqué un poids à un fil ou à une barre verticale, et on en a mesuré l'allongement. Dans ce cas la section du fil diminue pendant l'extension et l'effort unitaire croît, de telle sorte que les conditions sont trop compliquées. Pour trouver des lois valables il faut agir à effort constant.

Dans ce but j'ai mis au point deux méthodes

pour allonger un fil métallique à effort constant. Dans la première [2], le poids a la forme d'un hyperboloïde de révolution et s'abaisse dans un liquide convenable à mesure que le fil s'allonge (*fig.* 1). Si l'on suppose que la densité du métal reste constante, ce qui est vrai à un haut degré d'approximation, on peut arriver de cette façon à ce que le poids effectif divisé par la section soit constant. Dans la seconde méthode [3], que j'ai élaborée avec le Dr Chalmers, on applique le poids W au moyen d'une bande métallique très flexible qui s'applique sur une came F de forme déterminée, à une extrémité du fléau d'une balance, dont l'autre extrémité porte une came circulaire C de centre B (*fig.* 2). Une

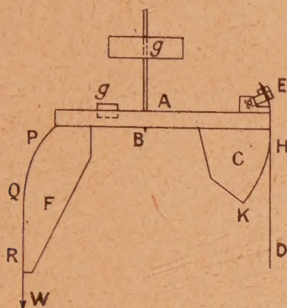


Fig. 2. — Balance à effort constant.

bande métallique D s'appliquant sur cette dernière, tire le fil qu'on veut allonger. On peut calculer la forme de la première came, de façon que la tension soit inversement proportionnelle à la longueur du fil, et l'effort constant.

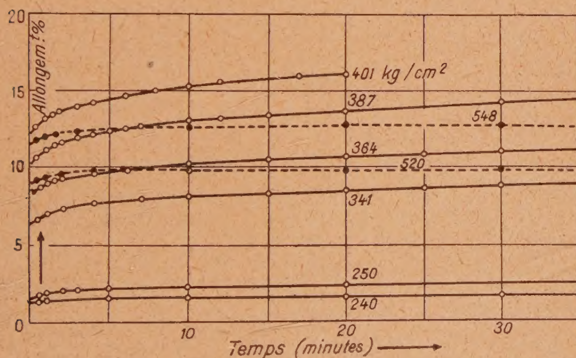


Fig. 3. — Fluage du plomb à — 78° C (trait plein) et à — 180° C (trait pointillé).

Sitôt qu'on travaille à effort constant on voit qu'au lieu de s'accélérer, la vitesse de fluage diminue jusqu'à une valeur constante. Comme exemple des résultats que j'ai obtenus à effort constant [2], [4], on peut considérer le cas du plomb, à diverses températures. Dans cette discussion je n'envisage que les cas où l'effort est suffisant pour produire des déformations permanentes qui sont très grandes en comparaison de la déformation élastique. A basse température le métal s'allonge considérablement sitôt que l'effort est appliqué; il s'ensuit un fluage dont la vitesse diminue sans cesse jusqu'à ce qu'il s'arrête. Il en est de même à — 180° C et à — 78° C; mais pour le même effort la déformation est plus marquée à la température la plus élevée (*fig.* 3).

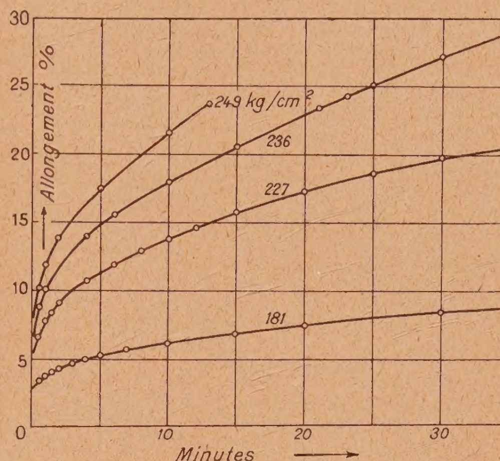


Fig. 4. — Fluage du plomb à 17° C.

A température ordinaire, un nouveau phénomène se manifeste. Avec les efforts importants le fluage ne cesse pas, mais devient finalement linéaire avec le temps. Ce type de fluage est illustré par la figure 4. On peut représenter l'allongement avec beaucoup de précision par la formule

$$l = l_0\left(1 + \beta t^{\frac{1}{3}}\right) e^{kt}.$$

Le terme exponentiel représente un fluage de type visqueux; il est exponentiel plutôt que linéaire, parce que la longueur qui flue croît avec le temps, de sorte que

$$\frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = k.$$

Pour une substance telle que le verre qui se comporte comme un liquide newtonien, on peut montrer que le coefficient de viscosité η est donné par

$$\frac{\sigma}{\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}} = 3\eta,$$

où σ est l'effort, de sorte que $\sigma = 3\eta k$.

Il n'est pas permis d'employer cette relation pour déduire à partir de k un coefficient de viscosité, dans le sens ordinaire, mais la valeur de k mesure un fluage qui, à effort constant, est de nature visqueuse.

A une température encore plus élevée le fluage *permanent*, comme on le nomme quelquefois, est

beaucoup plus accentué, comme le représente le diagramme pour le plomb à 160° C (*fig.* 5).

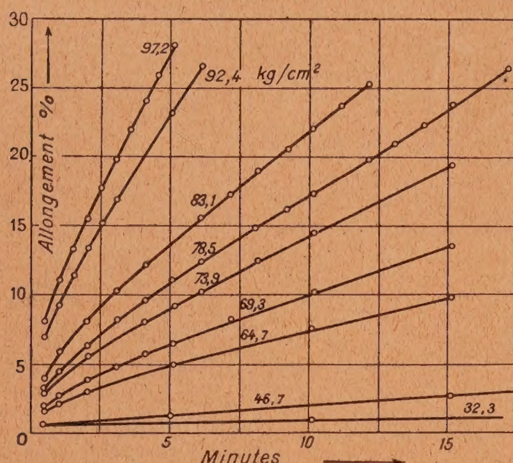


Fig. 5. — Fluage du plomb à 160° C.

De ces expériences, on peut déduire que le « quatrième stade » considéré par les ingénieurs, où le fluage s'accélère de plus en plus, n'existe pas normalement quand l'effort est maintenu constant. C'est une conséquence de ce que, sous charge constante, l'effort croît toujours parce que la section du fil diminue à mesure que le fil s'allonge. La figure 6 démontre combien sont différents les comportements à charge constante et à effort constant : à charge constante, le fil de plomb se brise pour un allongement de 31 pour 100, cependant qu'après le même intervalle de temps, à effort constant, le fil flue paisiblement à vitesse constante. Des expériences avec d'autres métaux, comme fer, cuivre, étain, mercure à l'état solide, ont montré que les mêmes lois s'appliquent en général. Avec un même métal, le comportement dépend de la température :

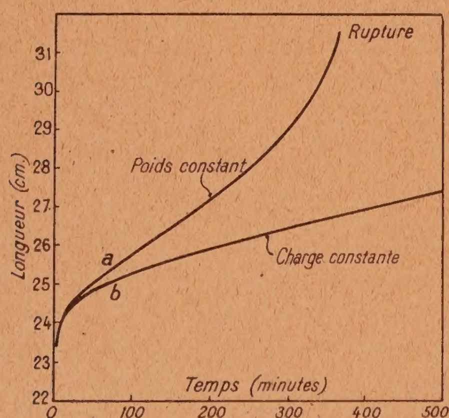


Fig. 6. — Fluage du plomb à poids constant et à effort constant.

le plomb à 100° se comporte comme le mercure à — 78° et à la température ordinaire comme le fer à 450°.

Il est donc clair qu'avec les métaux ordinaires il y a deux espèces de fluage bien distincts, l'un qui n'est que temporaire, et l'autre qui se poursuit d'une façon régulière jusqu'au point où le métal se rompt. Dans mon laboratoire on a pu démontrer, par les rayons X et par l'étude de la résistance électrique, que les axes des cristallites s'orientent pendant le fluage temporaire, ou écoulement β, mais pas pendant le fluage visqueux ou permanent.

Il faut cependant se méfier, car les ingénieurs qui étudient le fluage — ce que nous appelons en Angleterre le « creep » — ont mis en évidence avec certains aciers à haute température, un écoulement du type montré dans le diagramme de la figure 7.

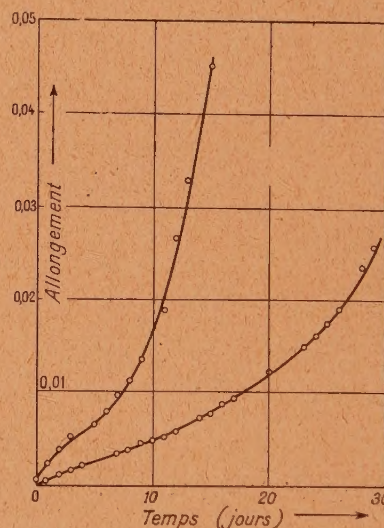


Fig. 7. — Fluage d'un acier NiCr à forte teneur en nickel à 800° C.

Dans ce cas, l'allongement total étant petit (inférieur à 1 pour 100 au point d'inflexion), on peut considérer l'effort comme à peu près constant. On en a déduit que de telles courbes représentent la vraie nature de l'écoulement des métaux, et que cet écoulement accéléré a toujours une signification physique : donc, disent les ingénieurs, ce n'est pas l'augmentation d'effort qui le produit ordinairement. Mais avec ces aciers dans la région de température en question, il y a une recristallisation; les frontières des cristallites sont en mouvement, des atomes cessent d'appartenir à un réseau pour dépendre d'un autre. Dans ces cas-là on a toujours un écoulement accéléré. On peut dire tout simplement qu'avec ces aciers à haute température, à la fin d'une expérience qui peut durer plusieurs jours, le métal qui flue n'est pas de même structure cristalline qu'au commencement.

Le cas de ces aciers à haute température n'est pas typique du fluage des métaux, mais exceptionnel. Dans ces conditions, il peut même se produire des fentes, des ouvertures intercristallines, qui amènent un écoulement accéléré.

Le fluage pendant une recristallisation est très important pour la métallurgie. Distinguons entre les différentes manières qu'ont les atomes de se réarranger. Tout d'abord, il y a la restauration. Mettons qu'en appliquant une certaine force à un échantillon, un fil de plomb par exemple, nous obtenons une déformation permanente importante en même temps qu'un durcissement considérable. Supprimons maintenant la charge, laissant l'échantillon un certain temps sans contrainte, soit à la température ordinaire, soit peut être à une température plus élevée. Nous verrons qu'en mettant de nouveau une charge, il commence à se déformer sous un effort inférieur au précédent. Au repos, l'effet d'écrouissage a partiellement disparu. Néanmoins, l'aspect des cristallites, observées au microscope, n'a pas changé. C'est la restauration. Elle doit être dûe à de petits réarrangements causés par les vibrations thermiques à l'intérieur de chaque cristallite.

Supposons maintenant que nous prenions un fil de cuivre ordinaire, que nous le durcissions par allongement et que nous enregistrions sa structure cristalline par microphotographie. Amollissons-le maintenant à haute température pendant quelque temps et faisons ensuite un nouvel examen microscopique. Nous constaterons que la structure cristalline s'est modifiée. En général, de nouveaux cristallites sont apparus parmi les débris cristallins, et certains cristallites se sont aggrandis aux dépens d'autres, de telle sorte que les limites des grains ont complètement changé. C'est la recristallisation.

Mais il y a une autre possibilité. Un métal peut exister sous deux formes cristallines. Le fer, par exemple, existe sous la forme α, qui a la structure du cube centré, ou γ, qui a celle du cube à faces centrées. Par refroidissement le fer γ se change en fer α. Ceci est un autre genre de recristallisation qu'on peut appeler « changement de phase ».

La restauration cristalline dans laquelle les modifications atomiques sont assez limitées, joue un rôle dans l'écoulement ordinaire des métaux. Il semblerait à première vue que cet écoulement puisse être dû à la restauration qui a lieu de façon continue, de sorte que, sous effort constant, le métal se déformerait toujours. Cependant, une étude quantitative montre que le fluage ne peut pas être généralement expliqué de cette façon, bien qu'il soit influencé par cette restauration sous certaines conditions.

La recristallisation, considérée comme croissance des grains ou comme changement de phase, provoque un écoulement très accéléré. Il semblerait que, pendant leur réarrangement, les atomes ne soient pas soumis aux forces qui d'ordinaire les maintiennent et que lors de la transition d'une région à l'autre, ils se meuvent librement sous l'action des forces mécaniques. Considérons quelques exemples.

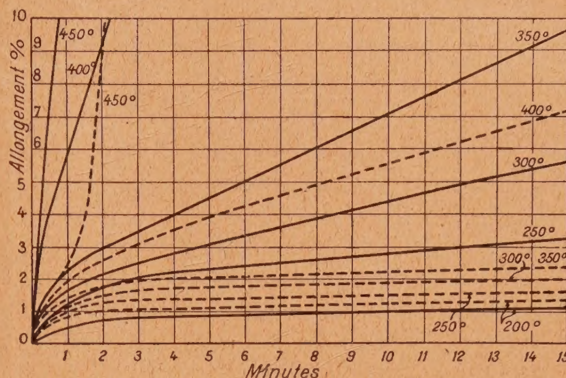


Fig. 8. — Écoulement du cuivre dur. Écoulement du cuivre doux.

Le premier concerne le fluage du cuivre, représenté dans la figure 8 par le pourcentage d'accroissement de longueur en fonction du temps à diverses températures [5]. Les courbes en trait plein représentent des fils de cuivre qui ont été préalablement durcis et qui recristallisent rapidement à haute température. Celles en pointillés se rapportent à des fils de cuivre doux qui ne recristallisent pas. A 200° C, où il y a peu ou pas de recristallisation, le fil doux s'écoule, comme prévu, plus rapidement que le fil dur, mais à 250° c'est le fil dur qui flue le plus rapidement (environ quatre fois plus vite) et à plus haute température cet effet est encore plus marqué.

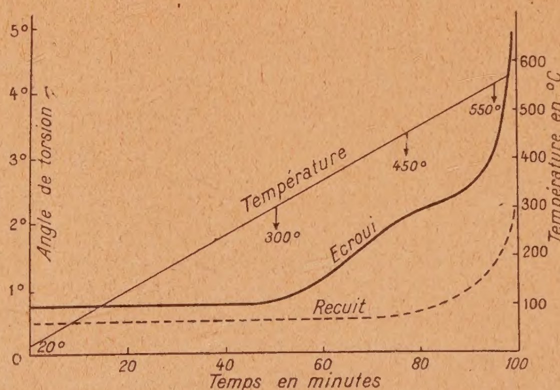


Fig. 9. — Fluage de torsion de l'aluminium écroui et recuit.

Le deuxième exemple (*fig.* 9) représente la torsion de deux barres d'aluminium, dont l'une a été recuite et l'autre durcie par l'allongement [6]. Le diagramme montre le degré de torsion en fonction de temps,

la température croissant pendant toute l'expérience. On voit que jusqu'à 300°, température atteinte en 50 min, les deux tiges ont peu varié, mais de 300 à 450° la barre durcie flue beaucoup plus rapidement que l'autre. L'examen aux rayons X montre que la recristallisation a bien lieu dans ce domaine de températures. Au-dessus de 450° C la barre durcie est complètement recuite et les deux se comportent de la même manière.

Le troisième exemple que je vais mentionner se rapporte aux changements de phase γ en α d'un acier au nickel (1). Wassermann [7] a démontré que si un fil de cet alliage est étiré, un allongement rapide se produit au point de transformation, mais cet allongement se complète dans quelques secondes, et c'est à peine un fluage.

Ainsi tout déplacement général d'atomes, cessant de faire partie d'un réseau pour appartenir à un autre, correspond à un fluage rapide particulier. On l'appelle souvent « écoulement amorphe », puisque, bien qu'il ait lieu dans une substance cristallisée, il n'est pas du genre associé habituellement avec les cristaux, c'est-à-dire un glissement suivant les plans cristallins.

Il y a un exemple très répandu de l'importance industrielle de ce genre de fluage. Les spirales dans les lampes électriques modernes sont fabriquées avec du fil de tungstène à l'état monocristallin. Je vais bientôt discuter les propriétés des monocristaux métalliques et nous verrons qu'une des plus frappantes c'est qu'ils fluent très facilement. Au premier abord, on dirait que, pour éviter l'affaiblissement de la spirale à haute température, il faudrait employer un fil polycristallin, mais à haute température la recristallisation rapide se manifeste, avec fluage très accentué, de sorte qu'on doit employer des monocristaux avec lesquels la recristallisation est impossible.

Maintenant que j'ai exposé, de façon très sommaire, les propriétés générales du fluage des métaux, vous allez me demander, en bons physiciens, l'explication : comment doit-on se représenter le mécanisme ? Vous vous attendez peut être à ce que j'essaye de discuter tout de suite sur le fluage passager et le fluage permanent, mais sitôt que l'on cherche une théorie, on se trouve en face d'une difficulté plus fondamentale : comment se fait-il qu'un métal puisse fluer de quelque façon que ce soit ?

Les métaux se composent de cristaux. Considérons un cristal parfait auquel on applique une force tendant à l'étirer. Les atomes se sépareront jusqu'à ce que la force d'attraction, qui augmente, soit égale à la force appliquée. Si l'on cesse d'appliquer la force extérieure, le cristal reprendra sa forme initiale. La force élastique augmente avec la séparation jusqu'à une valeur maxima où le cristal se brise. Pour la tension, on aurait une élasticité parfaite avec un module d'élasticité qui diminue avec l'extension jusqu'à la fracture. Par contre, il se peut que les plans cristallins glissent les uns sur les autres sous l'action d'une force de cisaillement. Dans ce cas-là nous aurons aussi une élasticité parfaite jusqu'à ce que la force ait amené une couche dans une position telle que les atomes se trouvent au maximum de potentiel des forces périodiques interatomiques. A ce moment-là, il se produira un glissement général qui continuera sans s'arrêter jusqu'à la rupture. Ce ne sont pas là des propriétés qui ressemblent à la réalité !

Il y a une autre difficulté fondamentale. On peut calculer d'une façon approximative la charge de rupture d'un cristal parfait, soit par des considérations générales de tension superficielle, soit par un calcul direct dans le cas des cristaux ioniques les plus simples. Les valeurs que l'on trouve indiquent que les cristaux parfaits devraient être de 100 à 1000 fois plus résistants que ne le sont les métaux. Nous nous trouvons en face de contradictions bien graves.

Mais on peut répondre que les métaux ne sont pas des cristaux uniques; ils sont une masse de petits cristaux, de cristallites, collés les uns aux autres d'une façon un peu mystérieuse. N'est-ce pas là la cause des difficultés ? Considérons le comportement des échantillons métalliques qui se composent d'un seul cristal.

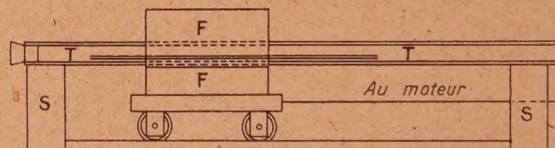


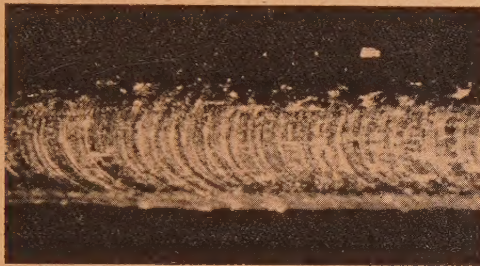
Fig. 10. — Préparation de monocristaux de cadmium et de métaux semblables.

La méthode pour préparer les échantillons n'est pas comme avec le quartz, de trouver un grand cristal et d'en tailler la partie désirée, mais de prendre un spécimen de métal ordinaire, polycristallin, de forme voulue, et d'en faire changer la structure en celle d'un cristal unique [8]. Dans un procédé qu'on emploie beaucoup dans mon laboratoire pour les métaux qui fondent à température relativement basse, comme le zinc, on scelle sous vide un fil de métal dans un tube TT de verre résistant dont le diamètre excède de 10 ou 20 pour 100 celui du fil [9]. Le tube étant maintenu horizontalement, on fait promener d'un bout à l'autre un petit four électrique F (*fig.* 10) dont la température suffit à faire fondre le fil métallique seulement dans la toute petite région qui se trouve bien au milieu du four. Le tube et la tension superficielle du métal suffisent à maintenir le fil cylindrique sans la contrainte nuisible qu'on aurait si le tube était

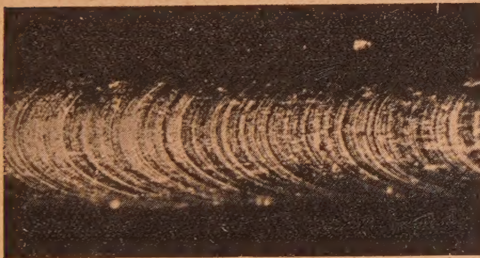
(1) Le changement martinsitique.

plein de métal. En réglant le gradient de température et la vitesse de translation du four, on obtient, avec quelques expériences, de très bons monocristaux. Il existe bien d'autres méthodes, surtout pour les métaux plus réfractaires [10].

Sitôt que l'on manie ces cristaux uniques, on note qu'ils sont mous à un degré remarquable. En général, mais pas toujours, ils sont particulièrement ductiles. Ils commencent à s'étirer lorsqu'on les soumet à une force de traction minime, d'une cinquantaine de grammes par millimètre carré par exemple, dans le cas du cadmium très pur. On peut fréquemment étirer à cinq fois sa longueur initiale un fil de cadmium et à presque deux fois un fil de cuivre. On s'aperçoit tout de suite que les métaux en forme de cristaux uniques s'écartent encore plus de la théorie simple que les métaux ordinaires.



a



b

Fig. 11. — Fil monocristallin de cadmium étiré : *a*, de 3 pour 100; *b*, de 10 pour 100.

L'aspect d'un fil monocristallin qui a été étiré de quelques pour 100 ou plus présente des particularités frappantes. Au lieu de s'amincir de façon symétrique, le fil s'aplatit, conservant son diamètre dans une direction et se rétrécissant dans une autre, de sorte que, si l'extension est considérable, le cylindre circulaire original devient une bande aplatie. En même temps la surface montre une série de marques parallèles, de forme elliptique, qui indiquent le glissement (*fig.* 11). Par la géométrie et les rayons X nous arrivons à conclure que, dans les cas les plus simples, le fil se déforme par glissement suivant un plan cristallin déterminé et dans une direction cristalline déterminée. Considérons le type de structure qui, pour ces phénomènes, est le plus simple, c'est-à-dire le type hexagonal. Le glissement ordinaire (dans des circonstances exceptionnelles le glissement peut se produire dans un autre plan) se fait dans l'unique plan de base hexagonal et a pour direction un des trois axes digonaux. Celui qui est actif est celui qui est le plus proche de la direction de la force de traction. Le processus de glissement est mis en évidence par la figure 12.

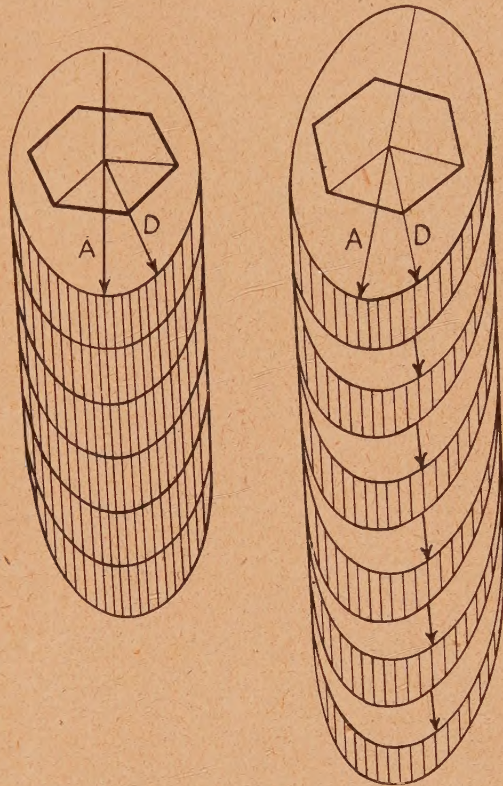


Fig. 12. — Processus de glissement d'un cristal hexagonal.

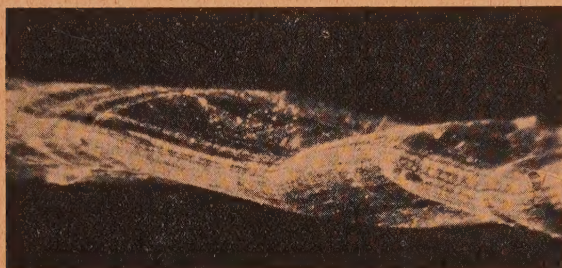
Même avec les fils de métal de structure hexagonale comme le cadmium ou le zinc, il peut se produire des formes bizarres. Par exemple, si le plan de glissement est presque normal à l'axe du fil, on trouve l'aspect montré par la figure 13 *a*; s'il y a deux directions de glissement qui font des angles égaux avec la direction de traction, le fil glisse sur de courtes longueurs alternativement dans une direction et dans une autre, ce qui donne l'aspect de la figure 13 *b* [9].

Avec les métaux de structure cubique ou autre, là où il y a plusieurs plans qui sont entièrement équivalents, on peut rencontrer des cas assez compliqués. Par exemple, avec l'aluminium et d'autres métaux à structure cubique à faces centrées, les plans de glissement sont les quatre plans de l'octaèdre, dans chacun desquels il y a trois directions de glissement possible. Il peut arriver que deux plans

et deux directions soient également favorables pour le glissement, et même trois plans et trois directions peuvent l'être aussi. Dans ce cas on a



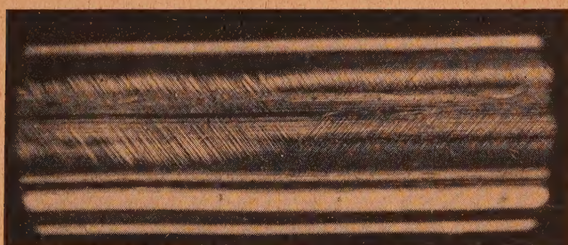
a



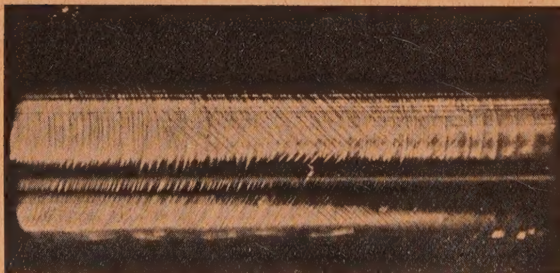
b

Fig. 13. — Monocristaux de cadmium étirés :
a, plan de glissement presque normal à l'axe;
b, deux directions de glissement à angles égaux avec l'axe.

un glissement simultané sur divers plans et l'on parle de glissement multiple. Le mercure solide peut en montrer des exemples (*fig.* 14) [11]. Le



a



b

Fig. 14. — Glissement double et glissement triple dans les monocristaux de mercure.

figure 14 *a* représente le glissement double et la figure 14 *b* le glissement triple.

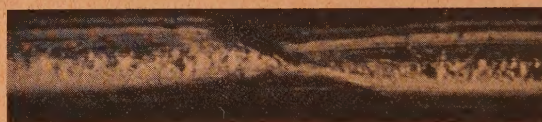
La géométrie du glissement des métaux monocristallins est, en principe, simple. Par contre, sa physique et sa dynamique pullulent de difficultés. Par exemple, pendant le processus de glissement, il peut se produire brusquement des cristaux jumeaux que l'on appelle des macles. Je ne veux pas discuter cette question parce que nos connaissances dans ce domaine sont assez minimes : comme vous le savez tous, moins nous savons et plus il faut de temps pour exposer notre savoir. Quelques expériences sont en cours qui, j'espère, permettront de s'orienter un peu plus dans cette question.



a



b



c

Fig. 15. — Paquets de glissement pour un monocristal de molybdène :
a, à 1000° C; *b*, à 1500° C; *c*, à 2000° C.

Un fait qui attire tout de suite l'attention est que le glissement ne se fait pas également sur tous les plans cristallins qui sont équivalents pour le cristal parfait. On a plutôt des paquets de glissement dont l'épaisseur pour le cadmium à température ordinaire est, par exemple, d'un vingtième de millimètre, c'est-à-dire de 100 000 fois le diamètre d'un atome. Cette épaisseur varie avec la température : pour le molybdène à température ordinaire, elle est de l'ordre cité, mais à 1500° C elle est presque dix fois plus grande, et à 2000° C elle atteint quelques millimètres, de façon qu'il n'y a qu'un seul plan de glissement visible sur la photographie de la figure 15 qui se rapporte à 2000° C. Avec le mercure à — 60° elle est d'un cinquantième de millimètre [11]. Nous discuterons la cause de cette anomalie un peu plus tard.

Les monocristaux peuvent montrer d'une façon exagérée un trait que manifestent aussi les métaux polycristallins, c'est-à-dire le durcissement par déformation, ce que nous appelons en anglais « work-hardening », en français « consolidation » ou « écrouis-

sage ». On sait bien qu'un fil de cuivre ordinaire; étiré de quelques pour 100, devient plus résistant, avec un fil de cuivre monocristallin, étiré de presque le double de sa longueur initiale, la force nécessaire pour le déformer encore est environ 80 fois plus grande qu'au début, 80 fois et non 80 pour 100 [13]. Avec le nickel, ce durcissement est encore plus frappant [14]. Ce sont là des métaux de structure cubique, structure qui est favorable à la consolidation. Pour les métaux de structure hexagonale cet effet est beaucoup moins marqué. Les lois de variation de résistance avec la déformation diffèrent aussi dans les deux cas. Pour les métaux de structure cubique, comme l'aluminium, qui a été particulièrement étudié par G. I. Taylor [15], la relation est approximativement parabolique, l'effort nécessaire pour déformer le spécimen varie comme la racine carrée de la déformation, mesurée par le déplacement relatif de deux plans de glissement séparés d'une unité de longueur. Pour le cadmium, la relation est plutôt linéaire, et le durcissement est partout moins important. Tout cela s'applique aux températures ordinaires.

Cette variable a une grande influence sur le durcissement, qui est d'autant plus marqué que la température est plus basse par rapport au point de fusion. Aux températures élevées le durcissement est faible et les effets compliqués par le fluage. La déformation n'est plus fonction de l'effort seul mais aussi du temps.

Avant de discuter ces propriétés remarquables, il faut un peu préciser nos idées sur la cinétique du fluage des monocristaux. Si l'on suspend un poids à un fil monocristallin et qu'on en observe l'allongement en fonction du temps, on peut trouver des résultats compliqués et déconcertants. En premier lieu, il se produit toujours une rotation des plans de glissement qui produit des effets purement géométriques, et deuxièmement, cette rotation peut causer le glissement multiple que j'ai déjà cité. Mais faisant abstraction de ces complications, on trouvera que ce qui déterminera le glissement est la composante de la force par unité de surface du plan de glissement dans la direction du glissement. Par contre, la force normale au plan n'a aucune importance pour le glissement. C'est-à-dire que la condition pour que le glissement s'amorce est

$$\frac{F}{A} \sin \chi \cos \lambda = S,$$

où F est la force verticale, A la section initiale du fil, χ l'angle entre le plan de glissement et la verticale, λ l'angle entre la direction de glissement et la verticale, et S est la constante nommée « critical shearing stress », effort de cisaillement critique. Or la géométrie des cristaux est telle que χ et λ ne peuvent pas différer de beaucoup.

En effet, même avec une charge très faible, le fil flue, bien que très lentement, et pour être précis il est nécessaire de fixer une vitesse arbitraire très petite plutôt que de parler du commencement du glissement. J'ai proposé comme vitesse arbitraire un allongement de 1 pour 100 par heure.

Il est maintenant clair qu'il n'y a aucun espoir d'expliquer les propriétés mécaniques des monocristaux par la théorie des cristaux parfaits. La structure des cristaux réels doit comporter des défauts d'une importance capitale pour la réaction des métaux vis-à-vis des forces mécaniques. La théorie des cristaux parfaits suffit, ceci est bien connu, pour expliquer les chaleurs spécifiques, les propriétés optiques, le comportement envers les rayons X et d'autres phénomènes. Il y a ainsi des propriétés pour lesquelles de petits défauts de structure sont presque sans influence, nous les appelons « struture insensitive » insensibles à la structure et, d'autres pour lesquelles de tels défauts jouent un rôle prépondérant, les « structure sensitive ». Pour les unes, les propriétés sont déterminées par la moyenne, pour les autres par la résistance du chaînon le plus faible d'une chaîne comprenant de grandes variations.

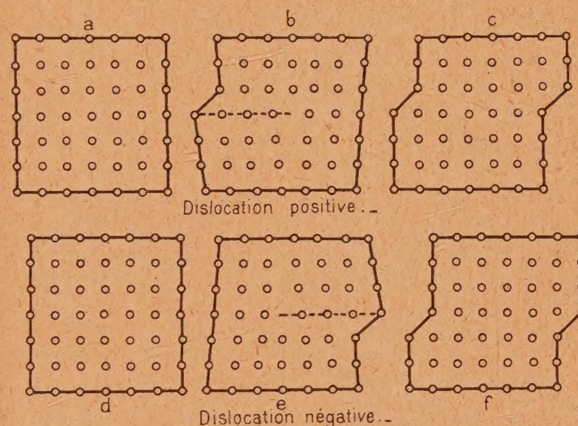


Fig. 16. — Dislocations positives et négatives selon G. I. Taylor.

Tout indique que dans la structure d'un cristal réel il y a beaucoup de petites irrégularités, si bien que le réseau ne conserve pas sa perfection mathématique. Déjà en 1914 Darwin [16] a démontré que pour expliquer certains aspects de la réflexion des rayons X, il faut admettre que les cristaux ont une structure mosaïque. Griffith [17] a dû supposer l'existence de très petites fissures dans les verres pour expliquer leurs propriétés mécaniques. Orowan [18] et G. I. Taylor [19] en particulier, ont basé des théories du glissement dans les cristaux métalliques sur l'hypothèse de l'existence de défauts dans le réseau appelés « dislocations », et qui sont la source de mouvements spasmodiques quand l'effort

local atteint une valeur déterminée. Considérons deux plans contigus d'atomes. Le métal liquide ne pouvant pas se solidifier tout d'un coup, il peut se trouver des petites régions où les atomes étant en bon ordre aux alentours, il y a cependant manque d'atomes pour s'arranger selon le réseau parfait. Un tel cas est représenté par la figure 16, qui est empruntée à l'ouvrage de G. I. Taylor. La figure 16 *a* montre le réseau idéal : sur la figure 16 *b* il y a sept atomes à distance à peu près normale dans les

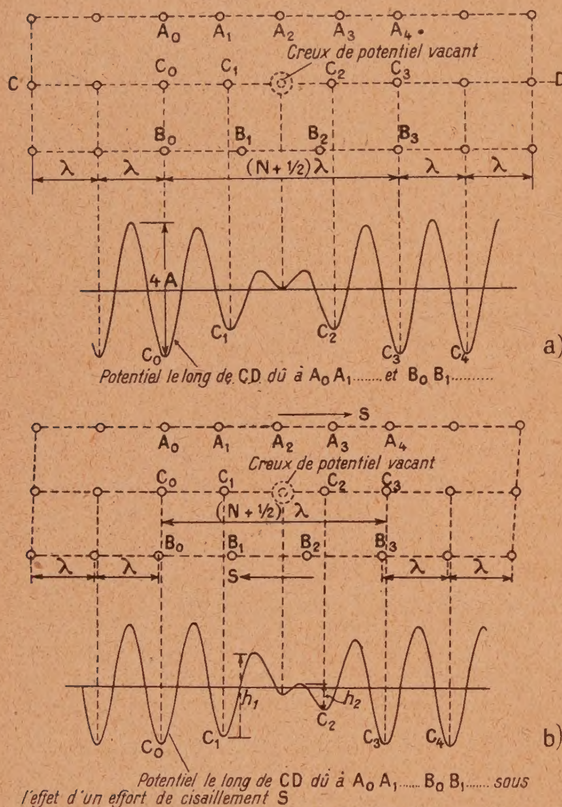


Fig. 17. — Distribution d'énergie potentielle au voisinage d'une dislocation : *a*, sans effort extérieur; *b*, sous effort de cisaillement.

rangs horizontaux supérieurs et inférieurs, mais dans le rang intermédiaire, il y a un atome de moins pour une longueur à peu près égale. Il y a là une dislocation, qui s'atténue en bas. L'atome qui se trouve en x ou en x' n'est pas si solidement lié que les atomes du réseau parfait ou presque parfait; il demande relativement peu d'énergie pour se déplacer jusqu'à la place vide, comme on peut s'en convaincre en regardant le diagramme qui représente la distribution de l'énergie potentielle au voisinage de la dislocation (*fig.* 17 *a*). Sous l'effort d'un couple horizontal relativement faible, cette distribution se modifie dans le sens indiqué dans la figure 17 *b* et l'atome x' (*fig.* 16 *b*) se déplace à gauche, de façon que la place vide est maintenant déplacée à droite, et ainsi de suite. Il en résulte que la partie du cristal qui se trouve en haut se déplacera vers la droite comme l'indique la figure 16 *c*. Il en est de même pour une dislocation qui s'atténue en haut, comme le montre la figure 16, *d*–*f*.

J'ai fait construire un modèle très simple pour illustrer de façon grossière ce déplacement, cette avalanche, résultant d'une dislocation [20]. Soit deux rangées de cylindres de bois, dont l'une repose sur l'autre. Les cylindres du rang supérieur sont liés par deux bandes horizontales de caoutchouc, auxquelles ils sont fixés par des clous plantés suivant

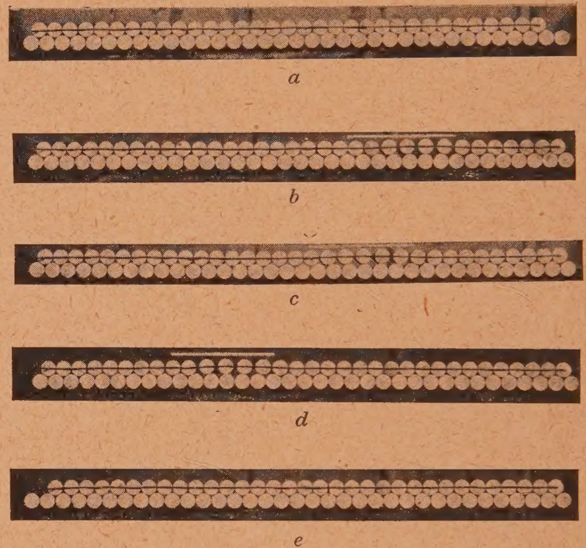


Fig. 18. — Modèle pour illustrer le déplacement d'une dislocation.

l'axe. Dans son état normal, chaque cylindre du haut s'appuie sur deux cylindres du bas, c'est-à-dire qu'il est dans la position du minimum d'énergie potentielle. Dans cet état, il est très difficile de déplacer la rangée. On peut, cependant, provoquer une dislocation en s'arrangeant pour qu'il y ait un cylindre de moins dans la rangée supérieure. Le cylindre au milieu de la dislocation est maintenu en équilibre presque instable, et l'on peut faire voyager la dislocation avec facilité, de façon que le rang supérieur se trouve entièrement déplacé. Les figures 18 *a* et *e* montrent la situation initiale et finale, où le réseau est parfait : *b*, *c* et *d* montrent le déplacement de la dislocation qui est indiquée par un trait blanc.

C'est là un exposé très grossier de la théorie des dislocations, qui explique la facilité avec laquelle les monocristaux glissent sur des plans déterminés. Si un certain nombre de ces glissements se trouvent dans une même région, on a une bande de glissement. On peut se demander si ces dislocations se trouvent à la surface des métaux aussi bien qu'à l'intérieur,

car on peut les imaginer aux alentours d'une fissure à la surface, comme le représente, selon Orowan [18], la figure 19. Je suis convaincu que oui et qu'elles y jouent un rôle très important. Pour prouver leur existence à la surface, je citerai premièrement que Roscœ [21], dans mon laboratoire, a trouvé qu'une couche d'oxyde d'épaisseur minuscule, même

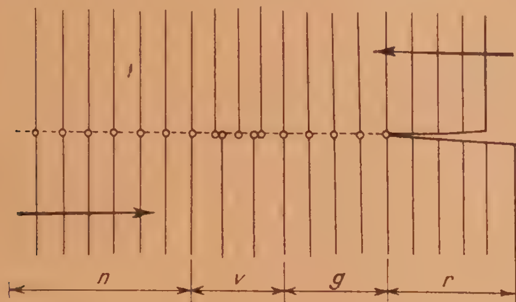


Fig. 19. — Dislocation ayant son origine dans une fissure de surface (Orowan).

de 50 atomes, à la surface d'un monocristal de cadmium, peut augmenter l'effort critique de 50 pour 100, et les couches plus épaisses l'augmentent encore plus. En second lieu, j'ai montré [22] qu'un bombardement de la surface par des particules alpha fait glisser plus rapidement un cristal de cadmium lorsqu'il s'agit de déclencher le glissement. Or les particules alpha ont une pénétration très faible. Tout récemment j'ai pu montrer, avec la collaboration de M. Randall, que l'immersion d'un monocristal de cadmium, dans un électrolyte à cyanure de cadmium, peut élever la vitesse de fluage, sous effort déterminé, jusqu'à la décupler. Pour la réaction mécanique des cristaux ioniques, l'importance des effets de surface a été démontré par Joffé [23], qui a établi que le sel gemme, plongé dans l'eau chaude, manifeste une résistance anormale, car la solution renouvelle toujours la surface.

La théorie de G. I. Taylor [19], qui est fondée sur celle de l'élasticité des corps continus, suppose que l'échantillon est parsemé de dislocations dont chacune est entourée d'un champ de forces élastiques. On peut considérer qu'il y a deux sortes de dislocation représentées dans la figure 16, les unes nommées positives et les autres négatives. Taylor a montré qu'il existe une force d'attraction entre deux dislocations de signe opposé, et c'est cette force qui fournit, selon lui, la résistance au mouvement relatif de deux plans voisins. Il est nécessaire de supposer que le nombre de dislocations augmente avec la force appliquée pour trouver la loi parabolique entre la force et le déplacement. Les dislocations se propagent sur une distance limitée. Tout est traité comme un problème à deux dimensions. La théorie est suggestive, mais assez compliquée et je ne la discuterai pas davantage, parce que ce n'est pas, en réalité, une théorie du fluage; le temps n'y intervient pas.

La théorie de Becker [24] et Orowan [25] a trait au fluage et surtout à l'influence de la température. C'est Becker qui, le premier, a souligné que de temps en temps la force interne locale excédera de beaucoup la force moyenne appliquée à cause des irrégularités de l'agitation moléculaire. L'énergie locale sera $\frac{1}{2}\frac{(\tau-\tau_0)^2}{GkT}$ par unité de volume, où G est le module de rigidité, τ_0 l'effort moyen et τ l'effort local, et pour un petit volume v, l'énergie est $\frac{1}{2}\frac{(\tau-\tau_0)^2}{GkT}v$. La probabilité pour que l'effort atteigne momentanément la valeur suffisant au déclenchement du glissement est

$$w = C\,e^{-\frac{(\tau-\tau_0)^2 v}{2GkT}}.$$

Orowan a indiqué qu'en supposant des fissures locales du type de Griffith, où, d'après la théorie de l'élasticité, la force élastique locale excède de beaucoup la force moyenne, on doit écrire $q\tau_0$ au lieu de τ_0, où q est un nombre assez grand. Dans ce cas, la vitesse D de déformation, qui est proportionnelle à la probabilité de glissement, est

$$D = C\,e^{-\frac{(\tau-q\tau_0)^2 v}{2GkT}}.$$

D'après cette formule, la vitesse augmente très rapidement avec τ_0, ce qui est confirmé par l'expérience.

La formule a une conséquence très remarquable. J'ai déjà dit que la condition pour l'effort critique nécessaire au déclenchement du glissement est telle que la vitesse atteint une valeur fixe très petite, où

$$C\,e^{-\frac{(\tau-q\tau_0)^2 v}{2GkT}} = \text{const.},$$

ce qui veut dire

$$\frac{(\tau-q\tau_0)^2}{T} = \text{const.}, \qquad \text{où} \quad \tau_0 = A + BT^{\frac{1}{2}}.$$

Selon cette formule, l'effort critique varie relativement peu avec la température. L'expérience montre que, même à 1,2° K, la cadmium flue considérablement et qu'à cette température très faible, par exemple, une charge de 350 g produit un allongement qui demanderait 50 g à température ordinaire. Je parle d'effets grossiers; comme l'écoulement n'est pas linéaire en fonction du temps, il serait trop long d'en discuter les détails ici.

La théorie de Becker-Orowan exprime sans doute une vérité, c'est que l'agitation thermique des molécules provoque de temps en temps les conditions locales qui déclenchent l'avalanche. Que le glissement se fait par des sauts, des avalanches, c'est un fait expérimental, établi par Mlle Klassen-

Nekludowa [26] avec un appareil qui amplifie l'effet 10 000 fois par une méthode optique. Cette théorie n'explique pas, cependant, le durcissement. Celle de Taylor rend compte du durcissement sans fluage, si l'on admet que le nombre de dislocations augmente avec l'effort, mais sa loi parabolique ne s'applique pas à tous les métaux.

En cherchant l'explication du durcissement il est bon de considérer ce que montrent les rayons X. Avec un monocristal qui n'a subi aucune déformation, un diagramme de Laue montre des taches simples. Avec un monocristal qui a été étiré, les taches sont allongées comme l'indique la figure 20,

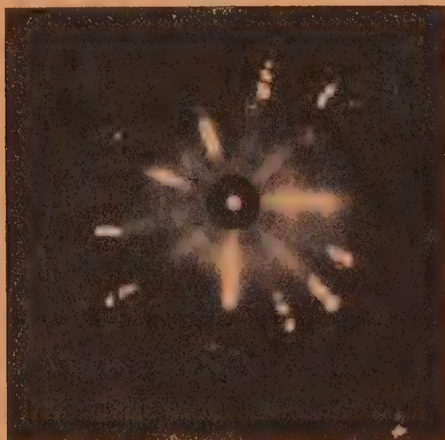


Fig. 20. — Astérismes : monocristal de sodium étiré de 5 pour 100 à 20° C.

qui montre l'effet avec un monocristal de sodium : on parle d'astérismes. Ces astérismes correspondent à ce qu'on s'attendrait à trouver s'il y avait rotation d'une partie du réseau autour d'un axe situé dans le plan de glissement et normal à la direction de glissement.

Je suppose que les astérismes sont dus à des fragments de cristal arrachés et qui auraient été tournés par le glissement entre deux plans [12]. Burgers et Louwerse [27] supposent que les courbures se manifestent aux extrémités des petites fissures. Si celles-ci existent, elles doivent être très petites. Les deux suppositions sont à peu près équivalentes.

Pour qu'une dislocation se propage, il faut que le plan soit parfait : si la régularité est interrompue, le procédé que nous avons imaginé et illustré par notre modèle n'est plus valable. Il semble que le durcissement soit intimement lié au désordre qui se manifeste par les astérismes.

Miss Chow et moi-même [12] avons cherché à établir cette connexion en étirant des monocristaux à glissement égal pour différentes températures. A haute température il y a moins de durcissement pour un allongement donné qu'à basse température, et les astérismes sont moins prononcés aussi, c'est-à-dire que les rotations cristallines qu'ils expriment sont moins marquées. Pour le seul métal que nous avons employé (et qui, pour des raisons que nous ne discuterons pas ici, était le sodium), nous avons établi une relation étroite entre le durcissement et la rotation des parties du réseau. Un monocristal se durcit parce qu'il a cessé d'être un monocristal. Il est clair qu'une dislocation ne peut se propager librement que lorsqu'il y a un plan réticulaire assez régulier.

Il me semble nécessaire de supposer que parmi les fissures de la surface qui sont à l'origine des dislocations parcourant le cristal, toutes ne sont pas de la même importance, de sorte que, sous l'action d'une force extérieure, des forces locales varient entre des limites assez étendues. Le glissement commence à l'endroit d'une fissure importante. A haute température, c'est-à-dire à une température voisine du point de fusion, l'énergie d'agitation moléculaire est assez considérable, comparée à celle d'attraction interatomique, pour que le glissement continue dans la région où il a commencé. Il y a des plans de glissement peu nombreux et un durcissement faible. Au contraire, à basses températures sur un plan déterminé, il y a un durcissement qui croît avec le temps. Sitôt que le durcissement dans les plans initiaux atteint une certaine valeur, la force dans la région des fissures moins importantes devient assez grande pour que le glissement y commence; les plans de glissement deviennent alors plus serrés. C'est un peu de cette manière que s'explique la distribution des plans de glissement à différentes températures et, comme je l'ai déjà indiqué, la variation de la loi de durcissement pour les métaux à l'état dur et à l'état mou.

Je n'ai pas l'intention de donner l'impression que les problèmes de la déformation des monocristaux sont déjà résolus. Le fluage surtout, qui dépend non seulement de la force de déformation et de la température, mais aussi de toute l'histoire du métal dès qu'il a quitté son état normal, présente encore de nombreuses difficultés. Mais, grâce aux travaux intensifs de plusieurs chercheurs, parmi lesquels je citerai Orowan, nous avons fait quelques progrès dont je vous ai décrit les grandes lignes.

Revenons à nos métaux polycristallins. Ce que nous avons appris des propriétés des monocristaux nous aide-t-il à comprendre le comportement des polycristallins ? Tout d'abord, je crois que nous sommes en mesure d'expliquer pourquoi ces derniers sont tellement plus résistants. Dans les monocristaux, le glissement a lieu parce que les dislocations se propagent avec facilité dans des plans où la structure a une périodicité bien marquée. Sitôt arrivées dans une région où il n'y a pas cette périodicité, elles ne peuvent plus se poursuivre.

A la frontière, entre deux cristallites, il y a quelques couches d'atomes qui, en général, n'appartiennent ni à un réseau, ni à un autre; ils sont en désordre. En conséquence, les dislocations qui se propagent ne peuvent pas franchir la limite [28]. On explique aussi de cette façon que les métaux à petits cristallites s'écoulent avec moins de facilité que les métaux à gros cristallites.

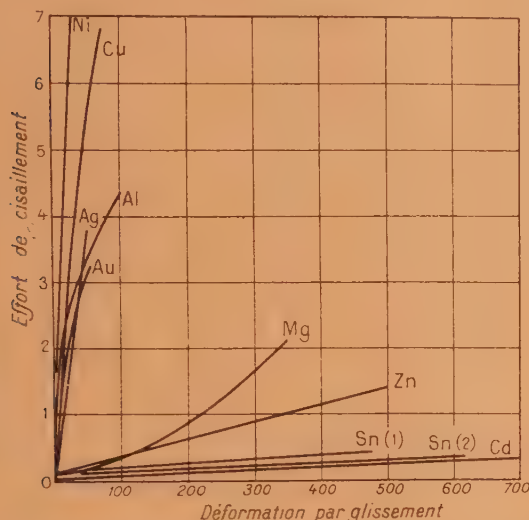


Fig. 21. — Durcissement de monocristaux de divers métaux.

Cette façon d'envisager la question nous aide à comprendre la différence importante entre le comportement des métaux à structure cubique et ceux à structure hexagonale, en ce qui concerne le durcissement. Comme le montre la figure 21, le durcissement du nickel, du cuivre, de l'argent, de l'or et de l'aluminium, est, à glissement égal, de quelques dizaines de fois plus grand que celui du zinc, de l'étain ou du cadmium [29]. La différence essentielle est qu'avec les métaux cubiques il y a plusieurs systèmes de plans de glissement qui peuvent devenir actifs, tandis que pour les métaux hexagonaux il n'y en a qu'un. Il en résulte que pour ces métaux le glissement commence ordinairement sur un système, mais que bientôt, à cause de la rotation des plans exigée par la géométrie, un second système devient actif qui croise le premier. Il peut même y en avoir un troisième. En conséquence, les premiers plans seront alors interrompus par le nouveau système, qui l'est à son tour là où les plans du premier le croisent. Le glissement cesse de se propager avec facilité dans les plans et le durcissement devient énorme. La figure 22 montre le comportement des monocristaux d'aluminium à divers angles χ comparé avec celui de l'aluminium polycristallin [30]. Il est clair qu'après la déformation, l'échantillon qui était monocristallin, montre une résistance comparable à celle du métal polycristallin, bien qu'au début il fut beaucoup moins résistant que le métal ordinaire.

Dans un liquide l'énergie E d'activation qui régit l'écoulement par la formule $v = A e^{-\frac{E}{kT}}$ ne dépend pas de la force extérieure appliquée. Par contre,

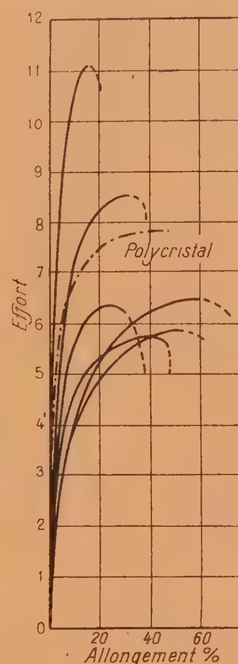


Fig. 22. — Durcissement de monocristaux d'aluminium en comparaison avec le durcissement de l'aluminium polycristallin.

nous avons vu que, selon la formule de Becker-Orowan, l'énergie d'activation pour l'écoulement d'un monocristal est exprimée par $\frac{v}{2G}(\tau - \tau_0)^2$, qui varie beaucoup avec la force. Le fait que l'énergie d'activation dépend de l'effort est une caractéristique du fluage des métaux, et Orowan a discuté récemment quelques aspects du comportement des métaux polycristallins par l'application de sa formule. La difficulté principale est toujours, comme il résulte des expériences de Roscœ et de moi-même [1] entre autres, que la vitesse de fluage n'est pas une fonction déterminée de l'effort de déformation et de la température; au contraire, elle dépend de l'histoire complète de l'échantillon depuis l'état initial à l'état actuel. Pour l'exprimer en termes mathématiques, il est nécessaire de trouver une intégrale qui puisse rendre compte de cette histoire, et jusqu'ici personne ne prétend avoir résolu ce problème. C'est seulement dans le cas où les conditions sont déterminées comme, par exemple, dans mes expériences à effort et à température constants et où la déformation est fixée par le temps, que l'on peut obtenir des résultats significatifs.

Pour élaborer une théorie satisfaisante, il faut se baser sur les caractères physiques de l'écoulement, sur la mécanique des événements locaux. Les expériences de Hanson et d'autres [31] ont montré qu'il y a deux mécanismes bien distincts dans le fluage polycristallin : le glissement accentué dans les cristallites mêmes et le déplacement relatif des cristallites qui affecte leurs régions limites. A basse température et pour un allongement rapide, où l'écoulement β domine, on trouve des bandes de glissement bien marquées à l'intérieur des cristallites : à haute température et allongement lent, où c'est le régime visqueux qui est prépondérant, les limites entre les cristallites deviennent plus marquées, et tout indique que ceux-ci se déplacent les uns par rapport aux autres. Les limites intercristallines sont résistantes à basse température et molles à haute température. J'ai déjà indiqué que les mouvements dans les régions amorphes entre les cristallites amènent un écoulement de caractère visqueux. Mes expériences déjà citées ont montré que l'écoulement β est lié à une rotation des axes des cristallites, qui doit accompagner le glissement. On a déjà une base expérimentale pour amorcer une théorie du fluage. Cependant, la variation du coefficient k avec l'effort et la température, qui diffère beaucoup de celle qui caractérise un liquide, offre de grandes difficultés à résoudre.

L'écoulement de l'état solide est un problème qui est plein de difficultés. Je n'ai traité devant vous que quelques problèmes, et vous avez pu voir qu'ils sont loin d'être complètement résolus. Je n'ai rien dit sur le maclage, ni sur les alliages, ni sur l'influence très considérable des petites impuretés sur l'écoulement et sur les propriétés mécaniques générales des monocristaux et des métaux ordinaires. Je ne prétend pas vous avoir exposé des choses qui touchent aux questions fondamentales de la physique. Mon but a été de vous montrer modestement qu'il y a des problèmes intéressants dans les phénomènes les plus ordinaires et que l'on peut trouver de quoi s'occuper utilement, ou du moins sans nuire à personne, sans les ressources des grands laboratoires modernes.

Je ne puis terminer sans vous exprimer encore mes plus sincères remercîments pour l'honneur que vous m'avez fait, en m'invitant à faire cette conférence. Parler à la Sorbonne, c'est l'ambition de tout homme qui se consacre aux arts et aux sciences.

Je vous remercie cordialement de votre patience et je souhaite à la Société française de Physique une longue continuation de son activité fructueuse et de sa gloire scientifique.

Manuscrit reçu le 20 octobre 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] O. D. Chwolson, *Traité de Physique*, I, p. 839.
[2] E. N. da C. Andrade, *Proc. Royal Society*, 1910, **84**, p. 1.
[3] E. N. da C. Andrade et B. Chalmers, *Proc. Royal Society*, 1932, **138**, p. 348.
[4] E. N. da C. Andrade, *Proc. Royal Society*, 1914, **90**, p. 329.
[5] E Schmid et G. Wassermann, *Z. Metallkunde*, 1931, **23**, p. 242.
[6] W. F. Brandsma et E. M. H. Lips, *Z. Metallkunde*, 1935, **28**, p. 381.
[7] G. Wassermann, *Archiv f. Eisenhuttenwesen*, 1933, **6**, p. 347.
[8] E. N. da C. Andrade, *Philosophical Magazine*, 1914, **27**, p 869.
[9] E. N. da C. Andrade et R. Roscœ, *Proc. Physical Society*, 1937, **49**, p. 152.
[10] E. Schmid et W. Boas, Kristallplastizitat, 1935, Chap. III. E. N. da C. Andrade, *Proc. Royal Society*, 1937, **163**, p. 16.
[11] K. M. Greenland, *Proc. Royal Society*, 1937, **163**, p. 28.
[12] E. N. da C. Andrade et Y. S. Chow, *Proc. Royal Society*, 1940, **175**, p. 290.
[13] G. Sachs et J. Weerts, *Z. Physik*, 1930, **62**, p. 473.
[14] E. Osswald, *Z. Physik*, 1933, **83**, p. 55.
[15] G. I. Taylor, *Proc. Royal Society*, 1927, **116**, p. 51; 1934, **145**, p. 362.
[16] C. G. Darwin, *Philosophical Magazine*, 1914, **27**, p. 315, 675.
[17] A. A. Griffith, *Phil. Trans. Royal Society*, 1921, **221**, p. 163.
[18] E. Orowan, *Z. Physik*, 1934, **89**, p. 605, 614, 634.
[19] G. I. Taylor, *Proc. Royal Society*, 1934, **145**, p. 362.
[20] E. N. da C. Andrade, *Journal Institute Metals*, 1937, **60**, p. 427.
[21] R. Roscœ, *Philosophical Magazine*, 1936, **21**, p. 399.
[22] E. N. da C. Andrade, *Nature*, 1945, **156**, p. 113.
[23] A. Joffe, M. W. Kirpitschewa et M. A. Lewitzky, *Z. Physik*, 1924, **22**, p. 286.
[24] R. Becker, *Physik Zeitschrift*, 1925, **26**, p. 919; *Z. technische Physik*, 1926, **7**, p. 547.
[25] E. Orowan, *Z. Physik*, 1935, **97**, p. 573; 1936, **98**, p. 382, voyez aussi [18].
[26] M. Klassen-Nekhidowa, *Z. Physik*, 1929, **55**, p. 535.
[27] W. G. Burgers et P. C. Louwerse, *Z. Physik*, 1931, **67**, p. 605.
[28] E. N. da C. Andrade, *Journal Institution Civil Engineers*, 1941, p. 287.
[29] E. Schmid et W. Boas, Kristallplastizitat, p. 131.
[30] R. Karnop et G. Sachs, *Z. Physik*, 1927, **41**, p. 116.
[31] D. Hanson et M. A. Wheeler, *Journal Institute Metals*, 1931, **45**, p. 229.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR UN CRISTAL DE CHLORURE DE SODIUM (CAS DES RADIATIONS VISIBLES)

Par JEAN BARRIOL.
Faculté des Sciences de Nancy.

Sommaire. — L'auteur étudie théoriquement le problème de la diffusion de la lumière par un cristal de chlorure de sodium, dans le domaine du visible, en partant de l'étude classique dans le domaine des rayons X. Il montre que outre la diffusion prévue par la théorie de Laval, il s'introduit une autre cause de diffusion liée au champ moléculaire, et présentant des caractères de symétrie différents de la première. Les calculs numériques ont été effectués dans le cas où l'éclairement et l'observation ont lieu suivant deux axes quaternaires.

Le problème de la diffusion se pose d'une manière différente suivant le domaine spectral envisagé. Le cas des rayons X a été traité par Laval [1] et sa théorie demeure valable dans le cas des radiations visibles, en comportant même des simplifications importantes. Mais nous montrerons ensuite que l'on doit alors tenir compte encore d'une autre cause de diffusion, soit la variation du champ produit en un point par les ions avoisinant lorsque le réseau se déforme sous l'action des ondes élastiques. La part de la diffusion correspondante est insignifiante dans le domaine des rayons X du fait que la longueur d'onde de la lumière excitatrice est de l'ordre de grandeur des dimensions de la maille, d'où une destruction par interférence des effets du voisinage d'un ion, ce qui correspond encore au fait que l'indice de réfraction dans ce domaine est très voisin de l'unité.

Les termes de diffusion supplémentaires que nous allons ainsi introduire présentent des caractères de polarisation différents de ceux prévus par la théorie de Laval qui conduit à un tenseur des polarisabilités de la forme

$$\begin{vmatrix} \star & 0 & 0 \\ 0 & \star & 0 \\ 0 & 0 & \star \end{vmatrix}$$

Cette forme est d'ailleurs celle que les considérations usuelles de symétrie permettent de prévoir *a priori*. Pour ce qui est des autres termes de diffusion, les caractères de polarisation se déduisent d'un tenseur de forme analogue à celui qui s'introduit dans l'étude du rayonnement d'un quadrupôle, d'où le nom de diffusion quadrupolaire que nous utiliserons pour le désigner, par analogie avec les dénominations de Placzek [2].

Avant de passer à cette étude, nous allons préciser un point sur la valeur du champ électrique à l'intérieur d'un cristal. Si nous soumettons à l'onde plane de champ électrique E', le champ électrique effectif agissant sur un ion n'est pas égal à E', mais il faut tenir compte de l'action des ions avoisinants. Mott et Gurney [3] ont montré que les champs effectifs agissant sur les deux types d'ions de ClNa que nous numéroterons respectivement (1, Cl^-) et (2, Na^+), ont pour expression :

$$\mathbf{E}'_{1\,\text{eff}} = \mathbf{E}' + \frac{4\pi}{3}(\mathbf{P}'_1 + \gamma \mathbf{P}'_2),$$

$$\mathbf{E}'_{2\,\text{eff}} = \mathbf{E}' + \frac{4\pi}{3}(\mathbf{P}'_2 + \gamma \mathbf{P}'_1).$$

$\mathbf{P}_1$ et $\mathbf{P}_2$ représentent les polarisations pour chacun des ions rapportées à l'unité de volume. On a, α_1 et α_2 désignant les polarisabilités de chaque ion et a, le côté de la maille cubique comprenant quatre ions de chaque type :

$$\mathbf{P}'_1 = 4\alpha_1 a^{-3}\mathbf{E}'_{1\,\text{eff}}, \qquad \mathbf{P}'_2 = 4\alpha_2 a^{-3}\mathbf{E}'_{2\,\text{eff}}.$$

γ désigne un coefficient introduit pour tenir compte de la pénétration des ions contigus. Il en résulte

$$\mathbf{E}'_{1\,\text{eff}} = m_1 \mathbf{E}', \qquad \mathbf{E}'_{2\,\text{eff}} = m_2 \mathbf{E}'.$$

Si l'on prend $\alpha_1 = 3,66.10^{-24}$; $\alpha_2 = 0,18.10^{-24}$; $a = 5,63.10^{-8}$, on a

pour $\gamma = 0,13$: $m_1 = 1,51$, $m_2 = 1,07$;

$\gamma = 0$: $m_1 = 1,52$, $m_2 = 1,02$.

Rappel de la théorie de Laval. — Discutons d'abord rapidement le cas d'un réseau parfait non perturbé par des ondes d'agitation thermique. Prenons une onde plane se propageant dans le cristal; si $\mathbf{r}$ désigne le vecteur joignant l'origine à un nœud quelconque du réseau, le champ électrique

en ce point sera représenté par la partie réelle de $\mathbf{A}_{\text{exp.}}\, 2\pi i(\nu_0 t - \mathbf{k}.\mathbf{r})$, en désignant par $\mathbf{k}$, le vecteur de propagation de l'onde. $\mathbf{A} = m_\rho \mathbf{E}\,(\rho = 1,2)$, représente le champ effectif pour le type d'ion considéré. Chacun de ces nœuds soumis à l'action d'un champ électrique devient un doublet et rayonne; la diffusion de l'ensemble du cristal dans une direction quelconque définie par le vecteur de propagation $\mathbf{k}'$ est régie par le moment total pour le cristal que nous écrirons en prenant chaque moment partiel au temps $t' = t + \frac{1}{\nu'}\mathbf{k}'.\mathbf{r}$, de manière à avoir un effet concordant des radiations diffusées dans un plan normal au vecteur de propagation $\mathbf{k}'$

$$\mathbf{M} = \sum_{\rho,\mathbf{r}} \alpha_\rho \mathbf{A}_\rho \exp 2\pi i(\nu_0 t - \mathbf{kr}).$$

Il s'introduit le facteur

$$\sum_{\mathbf{r}} \exp 2\pi i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r},$$

qui est nul, sauf si $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, c'est-à-dire si la diffusion a lieu dans la direction d'incidence. Nous retrouvons la propriété bien connue : un réseau parfait ne diffuse pas.

Reprenons le même calcul en tenant compte de l'agitation thermique. Nous pouvons nous borner à la considération de la diffusion par une seule onde élastique, ce qui est suffisant ainsi qu'il résulte de la discussion de Laval. Nous écrirons le déplacement d'un nœud quelconque produit par l'onde sous la forme

$$\delta\mathbf{r} = \mathbf{u}\cos 2\pi(\nu t - \chi\mathbf{r} + \beta),$$

sans avoir à préciser le type d'ion, puisque dans le passage d'une onde du type acoustique, les nœuds contigus d'espèces différentes se déplacent sensiblement en phase. Il en résulte pour chaque ion, un moment électrique

$$\mathbf{M} = \alpha_\rho \mathbf{A}_\rho \exp 2\pi i\left[\nu_0 t - \left(\mathbf{k} - \mathbf{k}'\frac{\nu_0}{\nu'}\right)(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})\right].$$

Nous utiliserons le développement suivant :

$$\exp(ix\cos y) = J_0(x) + iJ_1(x)(e^{y} + e^{-y}) + iJ_2(x)(e^{2y} + e^{-2y}) + \dots.$$

Nous limitons ce développement aux deux premiers termes qui introduisent les fonctions de Bessel J_0 et J_1, les autres étant pratiquement négligeables dans le domaine de fréquence envisagé. Nous pouvons encore faire l'approximation

$$J_0 = 1, \qquad J_1 = \frac{x}{2}.$$

La diffusion par l'ensemble du cristal s'obtient alors en remarquant que pour calculer la somme des différents termes correspondant à chaque ion, il faut considérer chacun d'eux au temps $t + \frac{1}{\nu'}\mathbf{k}'.\mathbf{r}$. Il vient

$$\mathfrak{M} = \sum \alpha_\rho \mathbf{A}_\rho i\pi\left(\mathbf{k} - \mathbf{k}'\frac{\nu_0}{\nu'}\right)\mathbf{u}\exp 2\pi i \times \left[(\nu_0 + \nu)t - \left(\mathbf{k} - \mathbf{k}'\frac{\nu_0 + \nu}{\nu'} + \chi\right)\mathbf{r} + \beta\right]$$

en se limitant à celle des deux exponentielles qui correspond à la raie antistokes. On a dans ce cas $\nu' = \nu_0 + \nu$, de sorte que l'action des différents ions ne peut être en concordance de phase dans un plan d'onde que si l'on a $\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \chi = 0$. On retrouve bien les conditions générales de la diffusion par une onde élastique [4]. Nous écrirons la valeur du moment diffusant pour un cristal comportant n mailles cubiques, soit $4n$ ions de chaque espèce

$$\mathfrak{M}_s = 4\pi n(m_1\alpha_1 + m_2\alpha_2)(\chi\mathbf{u})\mathbf{E}\sin 2\pi(\nu' t + \beta). \quad (1)$$

On remarque immédiatement d'une part que la théorie ne fait intervenir que les ondes élastiques longitudinales, et de ce fait n'est pas susceptible de représenter la totalité des phénomènes observés, et d'autre part, que le tenseur reliant $\mathbf{M}_s$ à $\mathbf{E}$ possède bien la forme mentionnée ci-dessus.

La diffusion quadrupolaire. — Nous allons encore supposer le cristal soumis à l'action de l'onde élastique

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u}\cos 2\pi(\nu t - \chi\mathbf{r} + \beta).$$

Considérons le champ en un nœud O du réseau, et dû à la perturbation créée par l'onde. En premier lieu, chaque ion possédant une charge électrique e_ρ, l'action du déplacement peut être représentée en plaçant à chaque nœud un doublet électrique de moment $\mu_\rho = e_\rho \mathbf{u}'$. Le champ produit en O par cette distribution de doublets se calcule en utilisant la formule classique [5]

$$\mathbf{E}' = -\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^3} + \frac{3}{r^5}(\boldsymbol{\mu}\mathbf{r})\mathbf{r}.$$

On constate aisément que la symétrie du cristal entraîne que le champ total correspondant doit être nul. Il reste donc ainsi à tenir compte seulement du champ produit par les dipôles $\mathbf{p}'_\rho$ induits dans chaque ion par le champ $\mathbf{E}'_{\text{eff}}$. Un tel dipôle placé au point (x_1, x_2, x_3) produit en (ξ_1, ξ_2, ξ_3) le potentiel

$$\varphi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = [p'_1(\xi_1 - x_1) + p'_2(\xi_2 - x_2) + p'_3(\xi_3 - x_3)]r^{-3}.$$

Le déplacement relatif $\delta\mathbf{u}' = \mathbf{u}' - \mathbf{u}'_0$ de chaque dipôle produit un champ supplémentaire en O dont le potentiel a pour valeur

$$\delta\varphi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = -r^{-3}\sum p'_i \delta u'_i + 3r^{-5}\left[\sum p'_i(\xi_i - x_i)\right]\left[\sum \delta u'_i(\xi_i - x'_i)\right].$$

D'où le champ $\mathbf{E}' = -\operatorname{grad}\varphi$ que l'on peut écrire sous la forme abrégée

$$3[r^{-5}(\mathbf{p}'\,\delta\mathbf{u}')\mathbf{r} + (\delta\mathbf{u}'\mathbf{r})\mathbf{p}' + (\mathbf{p}'\mathbf{r})\,\delta\mathbf{u}'] - 15\,r^{-7}(\mathbf{p}'\mathbf{r})(\delta\mathbf{u}'\mathbf{r})\mathbf{r}. \qquad (2)$$

Il reste à sommer cette expression sur l'ensemble des nœuds du réseau. Tout d'abord, occupons-nous du facteur de phase de $\mathbf{E}'$. Le moment électrique $\mathbf{p}'$ varie proportionnellement au champ excitateur, soit

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p}\cos 2\pi(\nu_0 t - \mathbf{k}\mathbf{r}),$$

où ν_0 et $\mathbf{k}$ ont la même signification que dans la théorie de Laval. Il s'introduit ainsi dans (2) le facteur suivant dépendant du temps, et qui s'écrit en tenant compte de

$$\delta\mathbf{u}' = \mathbf{u}[\cos 2\pi(\nu t - \chi\mathbf{r} + \beta) - \cos 2\pi(\nu t - \chi\mathbf{r}_0 + \beta)],$$

$$\delta\mathbf{u}' \cos 2\pi(\nu_0 t - \mathbf{k}\mathbf{r})$$
$$= \frac{1}{2}\{\cos 2\pi[(\nu_0 + \nu)t - (\mathbf{k} + \chi)\mathbf{r} + \beta]$$
$$- \cos 2\pi[(\nu_0 + \nu)t - \mathbf{k}\mathbf{r} - \chi\mathbf{r}_0 + \beta]$$
$$+ \cos 2\pi[(\nu_0 - \nu)t - (\mathbf{k} - \chi)\mathbf{r} - \beta]$$
$$- \cos 2\pi[(\nu_0 - \nu)t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \chi\mathbf{r}_0 - \beta]\}.$$

Il s'introduit ainsi les deux fréquences $\nu_0 \pm \nu$ du doublet de Brillouin. Nous considérerons seulement la fréquence $\nu' = \nu_0 + \nu$, les calculs concernant l'autre étant les mêmes. Il vient en prenant comme origine le nœud O, ce qui revient à remplacer $\mathbf{r}$ par $\mathbf{r} + \mathbf{r}_0$

$$\theta(t) = \frac{1}{2}\{\cos 2\pi[\nu' t - \mathbf{k}'\mathbf{r} + \beta']$$
$$- \cos 2\pi[\nu' t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \beta']\} \qquad (3)$$

avec

$$\nu' = \nu_0 + \nu, \qquad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \chi \qquad \text{et} \qquad \beta' = \beta - \mathbf{k}'\mathbf{r}_0.$$

Nous avons alors pour expression du champ (2)

$$3r^{-5}[(\mathbf{p}\mathbf{r})\mathbf{u} + (\mathbf{p}\mathbf{u})\mathbf{r} + (\mathbf{u}\mathbf{r})\mathbf{p} - 5r^{-2}(\mathbf{p}\mathbf{r})(\mathbf{u}\mathbf{r})\mathbf{r}]\,\theta(t). \qquad (4)$$

Pour sommer cette expression sur le voisinage de l'ion situé en O, nous décomposerons cette somme en deux parties. Une première partie (I) comprendra le voisinage immédiat de l'ion, et sera effectuée directement, la seconde partie (II) étant remplacée par une intégrale.

Somme (I). — Les coordonnées d'un ion rapportées aux axes du cristal passant par O sont de la forme

$$x_1 = l\frac{a}{2}, \qquad x_2 = m\frac{a}{2}, \qquad x_3 = n\frac{a}{2}$$

$$\text{et} \qquad r = \frac{a}{2}(l^2 + m^2 + n^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2}d.$$

Les nombres l, m, n, prennent toutes les valeurs entières positives ou négatives. Les nœuds de même espèce que O correspondent à d^2 pair, et ceux d'autre espèce à d^2 impair. Nous avons ordonné les nœuds au voisinage immédiat de O suivant les valeurs croissantes de d (Tableaux I et II).

TABLEAU I. — *d^2 pair.*

d^2.	l, m, n.	N.	$\sum A_1$.	$\sum B_1$.	b_1.
2......	1, 1, 0	12	0,7070	0,3535	0,3535
4......	2, 0, 0	6	0,9570	0,3535	0,1035
6......	2, 1, 1	24	1,2292	0,4895	0,2393
8......	2, 2, 0	12	1,3175	0,5337	0,2836
10......	3, 1, 0	24	1,5249	0,5565	0,1446
12......	2, 2, 2	8	1,5463	0,5779	0,1874
14......	3, 2, 1	48	1,6991	0,6542	0,2635
16......	4, 0, 0	6	1,7304	0,6542	0,2322
18......	3, 3, 0	12	1,7566	0,6673	0,2453
18......	4, 1, 1	24	1,8399	0,6779	0,1938
20......	4, 2, 0	24	1,9007	0,6922	0,1759
22......	3, 3, 2	24	1,9292	0,7167	0,2209
24......	2, 2, 4	24	1,9632	0,7337	0,2379
26......	4, 3, 1	48	2,0234	0,7638	0,2680
26......	5, 1, 0	24	2,0793	0,7660	0,2287
30......	5, 2, 1	48	2,1488	0,7799	0,1909
32......	4, 4, 0	12	2,1598	0,7854	0,1960
34......	3, 3, 4	24	2,1748	0,7982	0,2198
34......	5, 3, 0	24	2,1995	0,8059	0,2182
36......	4, 4, 2	24	2,2142	0,8169	0,2365
36......	6, 0, 0	6	2,2235	0,8169	0,2272
38......	5, 3, 2	48	2,2578	0,8339	0,2439
38......	6, 1, 1	24	2,2884	0,8356	0,2184
40......	6, 2, 0	24	2,3144	0,8383	0,2005

Ces tableaux ont été calculés au moyen des formules suivantes :

$(l, 0, 0)$: $A_1 = 2l^4 d^{-7}$, $B_1 = 0$;

$(l, l, 0)$: $A_1 = 8l^4 d^{-7}$, $B_1 = 4l^4 d^{-7}$;

$(l, m, 0)$: $A_1 = 8(l^4 + m^4)d^{-7}$, $B_1 = 8l^2m^2d^{-7}$;

(l, l, l) : $A_1 = 8l^4 d^{-7}$, $B_1 = 8l^4 d^{-7}$;

(l, l, m) : $A_1 = 8(2l^4 + m^4)d^{-7}$,
$B_1 = 8(l^4 + 2l^2m^2)d^{-7}$.

(l, m, n) : $A_1 = 16(l^4 + m^4 + n^4)d^{-7}$,
$B_1 = 16(l^2m^2 + m^2n^2 + l^2n^2)d^{-7}$;

Montrons maintenant comment on calcule directement ces sommes. Au voisinage de O, la fonction $\theta(t)$ s'écrit au second ordre près

$$\theta(t) = -\pi(\chi\mathbf{r})\sin 2\pi(\nu' t + \beta').$$

En tenant compte de cette expression, évaluons la composante suivant Ox_1 du champ (4), et ajoutons les résultats correspondant aux N homologues du nœud considéré dans les opérations finies du système cubique; les sommations qui s'introduisent alors

seront indiquées par le symbole $\mathbf{S}$. Les seules sommes non nulles qui vont intervenir dans notre calcul sont :

$$\mathbf{S}\, x_1^4, \quad \mathbf{S}\, x_1^2 x_2^2, \quad \mathbf{S}\, x_1^2.$$

Nous les remplacerons par les quantités proportionnelles :

$$A_1 = d^{-7} \mathbf{S}\, l^4, \qquad B_1 = d^{-7} \mathbf{S}\, l^2 m^2,$$
$$C_1 = d^{-5} \mathbf{S}\, l^2 = \frac{1}{3} d^{-3}\,\mathrm{V}.$$

Entre ces quantités, nous avons la relation immédiate

$$A_1 + 2B_1 = 3C_1.$$

TABLEAU II. — *d^2 impair.*

d^2.	l, m, n.	N.	$\sum A_1$.	$\sum B_1$.	b_1.
1......	1, 0, 0	6	2	0	2
3......	1, 1, 1	8	2,1711	0,1711	1,6578
5......	2, 1, 0	24	2,6577	0,2856	1,8009
9......	2, 2, 1	24	2,7784	0,3734	1,6582
9......	3, 0, 0	6	2,8524	0,3734	1,7322
11......	3, 1, 1	24	3,0028	0,4078	1,7794
13......	3, 2, 0	24	3,1008	0,4438	1,8140
17......	3, 2, 2	24	3,1454	0,4786	1,7096
17......	4, 1, 0	24	3,2469	0,4849	1,7922
19......	3, 3, 1	24	3,2905	0,5114	1,7563
21......	4, 2, 1	48	3,3944	0,5431	1,7651
25......	4, 3, 0	24	3,4289	0,5578	1,7555
25......	5, 0, 0	6	3,4449	0,5578	1,7715
27......	3, 3, 3	8	3,4514	0,5643	1,7785
27......	5, 1, 1	24	3,5004	0,5684	1,7952
29......	4, 3, 2	48	3,5434	0,5981	1,7491
29......	5, 2, 0	24	3,5824	0,6042	1,7698
33......	4, 4, 1	24	3,6023	0,6154	1,7561
33......	5, 2, 2	24	3,6277	0,6238	1,7563
35......	5, 3, 1	48	3,6723	0,6401	1,7520
37......	6, 1, 0	24	3,7059	0,6410	1,7829
41......	4, 4, 3	24	3,7167	0,6508	1,7643
41......	5, 4, 0	24	3,7327	0,6580	1,7587
41......	6, 2, 1	48	3,7803	0,6647	1,7862

Les Tableaux I et II sont obtenus en calculant les valeurs de A_1 et B_1 pour les différentes valeurs de d; le calcul explicite de la composante suivant ox_3 du champ induit montre d'ailleurs que A_1 et B_1 interviennent par les deux combinaisons

$$3C_1 - 15A_1 = \quad 6(3B_1 - A_1)$$

et

$$C_1 - 15B_1 = -3(3B_1 - A_1).$$

Nous sommes ainsi ramenés au calcul d'une seule constante, soit, lorsque l'on somme sur toutes les valeurs de d

$$b_1 = \sum (3B_1 - A_1),$$

le symbole $\sum$ étant réservé aux sommations sur les différentes valeurs de d. Avec ces notations, la composante suivant Ox_1 du champ (4) s'écrit; abstraction faite du facteur de phase : $\sin 2\pi(\nu' t + \beta)$,

$$E'_1 = 24 \frac{\pi}{a^3} b_1 [p_1(2u_1\chi_1 - u_2\chi_2 - u_3\chi_3) - p_2(u_1\chi_2 + u_2\chi_1) - p_3(u_1\chi_3 + u_3\chi_1)].$$

Les autres composantes s'obtiennent par permutation circulaire. Nous avons ainsi un champ induit lié linéairement au champ excitateur par un tenseur symétrique à trace nulle, que l'on retrouve encore dans l'étude du rayonnement d'un quadrupôle.

Somme II. — Nous allons maintenant procéder au calcul du champ produit par l'ensemble des nœuds du réseau appartenant à un même type, et situés à une distance supérieure à r_0 pris assez grand pour que l'on puisse remplacer le réseau par une distribution continue de nœuds avec une densité égale à $4a^{-3}$, ce qui conduit à un nombre dn de nœuds dans l'élément de volume en coordonnées polaires $dn = 4^{-3} r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$.

Il s'introduit le même facteur de phase $\theta(t)$ que dans (4), ce qui conduit à évaluer l'intégrale

$$\iiint 3r^{-5}[(\mathbf{pu})\mathbf{r} + (\mathbf{pr})\mathbf{u} + (\mathbf{ur})\mathbf{p} - 5r^{-2}(\mathbf{pr})(\mathbf{ur})\mathbf{r}]\,\theta(t)\,dn. \quad (5)$$

Nous allons nous occuper uniquement des termes linéaires relativement aux composantes de χ, $\mathbf{p}$, $\mathbf{u}$. La symétrie du système implique que la dépendance la plus générale entre le champ induit et ces trois vecteurs s'exprime par un tenseur dépendant de quatre paramètres, au moyen des relations

$$\begin{aligned}
E'_1 = {} & p_1[\lambda u_1\chi_1 + \mu(u_2\chi_2 + u_3\chi_3)] \\
& + p_2(\mu' u_1\chi_2 + \nu u_2\chi_1) \\
& + p_3(\mu' u_1\chi_3 + \nu u_3\chi_1), \\
E'_2 = {} & p_1(\mu' u_2\chi_1 + \nu u_1\chi_2) \\
& + p_2[\lambda u_2\chi_2 + \mu(u_1\chi_1 + u_3\chi_3)] \\
& + p_3(\mu' u_2\chi_3 + \nu u_3\chi_2), \\
E'_3 = {} & p_1(\mu' u_3\chi_1 + \nu u_1\chi_3) \\
& + p_2(\mu' u_3\chi_2 + \nu u_2\chi_3) \\
& + p_3[\lambda u_3\chi_3 + \mu(u_1\chi_1 + u_2\chi_2)].
\end{aligned}$$

La formule (4) montre que les expressions ci-dessus doivent demeurer inchangées si l'on échange $\mathbf{p}$ et $\mathbf{u}$ et il en résulte $\mu' = \mu$, ce qui réduit à trois le nombre des paramètres qui définissent le tenseur. Nous allons les calculer en nous plaçant dans des cas particuliers.

Calcul de λ. — Nous faisons

$$\chi_1 = \chi_2 = 0, \quad u_1 = u_2 = 0, \quad p_1 = p_2 = 0.$$

Il vient alors comme expression de E'_3 d'après (5),

$$\lambda\chi_3 = \frac{24\pi}{a^3}\iint \frac{1}{r^2}(3\cos\vartheta - 5\cos^3\vartheta)\theta(t)\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta.$$

Calcul de μ. — Nous prenons de même

$$\chi_1 = \chi_2 = 0, \quad u_1 = u_2 = 0, \quad p_2 = p_3 = 0.$$

Il vient alors dans l'expression de E'_1,

$$\mu\chi_3 = \frac{24\pi}{a^3}\iint \frac{1}{r^2}\left(\cos\vartheta - \frac{5}{2}\sin^2\vartheta\cos\vartheta\right)\theta(t)\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta.$$

Calcul de ν. — Nous prendrons

$$\chi_1 = \chi_2 = 0, \quad u_2 = u_3 = 0, \quad p_2 = p_3 = 0.$$

La valeur de E'_3 conduit à

$$\nu\chi_3 = \frac{24\pi}{a^3}\iint \frac{1}{r^2}(\cos\vartheta - \sin^2\vartheta\cos\vartheta)\theta(t)\sin\vartheta\,dr\,d\vartheta.$$

On voit immédiatement que l'on a $\mu = \nu = -\frac{\lambda}{2}$, et le tenseur présente ainsi la même forme que dans le cas précédent des sommes I. Il y aura donc une seule intégrale à calculer, soit μ par exemple. En explicitant la valeur (3) de $\theta(t)$, on est ramené à calculer la différence de deux intégrales du même type qui se déduisent l'une de l'autre en remplaçant $\mathbf{k}'$ par $\mathbf{k}$. La première s'écrit, en posant $\cos\vartheta = \xi$,

$$\frac{6\pi}{a^3}\int_{r_0}^{\infty}\frac{dr}{r^2}\int_{-1}^{+1}(5\xi^2 - 3)\xi\cos 2\pi(\nu' t - k'_3 r\xi + \beta')\,d\xi.$$

L'intégration se poursuit sans difficulté, et conduit tout d'abord, en posant $2\pi k'_3 r = \rho$, à

$$-48\pi^2 k'_3 a^{-3}\int_{\rho_0}^{\infty}\left[\left(\frac{15}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\cos\rho + \left(\frac{6}{\rho^2} - \frac{15}{\rho^4}\right)\sin\rho\right]\sin 2\pi(\nu' t + \beta')\frac{d\rho}{\rho^2}.$$

Il en résulte, en faisant abstraction du facteur de phase

$$\mu = \frac{48\pi^2}{a^3}\int_{\rho_0}^{\infty}\left[\left(\frac{15}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\cos\rho + \left(\frac{6}{\rho^2} - \frac{15}{\rho^4}\right)\sin\rho\right]\frac{d\rho}{\rho^2}.$$

Cette intégrale converge très rapidement quand ρ croît, ce qui justifie le procédé de calcul, et en particulier, le fait que l'on a négligé le champ de propagation des doublets. Le calcul se termine par une série d'intégrations par partie qui conduit à

$$\mu = \frac{48\pi^2}{a^3}\left[3\frac{\cos\rho_0}{\rho_0^4} + \sin\rho_0\left(\frac{1}{\rho_0^3} - \frac{3}{\rho_0^5}\right)\right].$$

Pour obtenir la valeur de l'intégrale pour de faibles valeurs de ρ_0, nous prenons un développement limité de $\cos\rho_0$ et $\sin\rho_0$, qui conduit au second ordre près, à

$$\mu = -\frac{16\pi^2}{5a^3}.$$

Diffusion quadrupolaire totale. — Pour raccorder les deux sommes I et II, il faut faire choix d'une valeur de r_0. Il est aisé de constater que cette valeur peut être prise quelconque sans modifier d'une manière appréciable le résultat. En pratique, nous avons fait la moyenne des dix valeurs de b_1 de $d^2 = 27$ à $d^2 = 41$, qui diffère extrêmement peu de la moyenne des dix valeurs, de $d^2 = 3$ à $d^2 = 21$, et de même pour d^2 pair. En conclusion, le champ produit par chacune des familles d'ions en O est de la forme

$$E'_1 = 24\frac{\pi}{a^3}b[p_1(2u_1\chi_1 - u_2\chi_2 - u_3\chi_3) - p_2(u_1\chi_2 + u_2\chi_1) - p_3(u_1\chi_3 + u_3\chi_1)] \quad (6)$$

et de même pour les autres composantes.

On a pour valeur de b

$$b = b_{\mathrm{I}} + b_{\mathrm{II}} \quad \text{avec} \quad \mu = -\frac{24\pi}{a^3}b_{\mathrm{II}};$$

il en résulte

$$b_{\mathrm{II}} = \frac{2\pi}{15} = 0{,}42;$$

ce qui conduit à (Tableaux I et II),

d^2 pair : $b_p = 0{,}21 + 0{,}42 = 0{,}63$,

d^2 impair : $b_i = -1{,}76 + 0{,}42 = -1{,}34$.

Pour avoir le champ induit en O, il faut tenir compte de ce que $\mathbf{p}$ est déterminé par le champ effectif au nœud où se trouve l'ion. Supposons que un ion du type 1 se trouve en O, et introduisons pour simplifier, le symbole $[\mathbf{G}]$ représentant le tenseur précédent, de manière à écrire la relation (6) sous la forme abrégée

$$\mathbf{E}' = 24\frac{\pi}{a^3}b[\mathbf{G}]\mathbf{p}.$$

Dans ces conditions le champ total induit en O sera au facteur de phase près

$$\mathbf{E}'_1 = \mathbf{E}'_p + \mathbf{E}'_i = 24\frac{\pi}{a^3}[\mathbf{G}](b_p\alpha_1 m_1 + b_i\alpha_2 m_2)\mathbf{E}.$$

De même, le champ induit en un nœud occupé par un ion du type 2 sera

$$\mathbf{E}'_2 = 24\frac{\pi}{a^3}[\mathbf{G}](b_p\alpha_2 m_2 + b_i\alpha_1 m_1)\mathbf{E}.$$

Le moment diffusant correspondant à la maille élémentaire formée par deux ions de type contraire s'écrira

$$\left.\begin{aligned} &\mathbf{M} = \alpha_1\mathbf{E}'_1 + \alpha_2\mathbf{E}'_2 = \pi[\mathbf{G}]\alpha\mathbf{E}\sin 2\pi(\nu' t - \mathbf{k}'\mathbf{r} + \beta) \\ &\text{avec} \\ &\alpha = \frac{24}{a^3}[b_p(\alpha_1^2 m_1 + \alpha_2^2 m_2) + b_i\alpha_1\alpha_2(m_1 + m_2)], \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

en rétablissant le facteur de phase. Le rayonnement diffusé correspondant dans la direction définie par le vecteur de propagation $\mathbf{k}''$ est en concordance de phase dans un plan d'onde si $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}'$, de sorte que nous retrouvons encore la relation $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \chi$ de la théorie précédente. Le moment diffusant pour n mailles cubiques comprenant quatre ions de chaque espèce s'écrit alors

$$\mathfrak{M}_q = 4\pi n [\mathbf{G}]\alpha\mathbf{E}\sin 2\pi(\nu' t + \beta).$$

Étude de la diffusion totale. — En tenant compte des données de l'introduction, et en prenant pour valeur de la constante du réseau $a = 5,63 \cdot 10^{-8}$ cm, les deux moments diffusants, symétrique et quadrupolaires ont respectivement pour valeur, d'après (1) et (7),

$$\mathfrak{M}_s = 4\pi n\, 5,73 \cdot 10^{-24}(\chi\mathbf{u})\mathbf{E}\sin 2\pi(\nu' t + \beta),$$
$$\mathfrak{M}_q = 4\pi n\, 1,42 \cdot 10^{-24}[\mathbf{G}]\mathbf{E}\sin 2\pi(\nu' t + \beta).$$

On voit que les deux moments sont du même ordre de grandeur. Le moment total peut lui aussi se mettre sous la forme

$$\mathfrak{M} = 4\pi n\, 1,42 \cdot 10^{-24}[\mathbf{G}']\mathbf{E}\sin 2\pi(\nu' t + \beta). \qquad (8)$$

Le tenseur $[\mathbf{G}']$ est de la forme suivante :

$$[\mathbf{G}'] = \begin{bmatrix} 6\chi_1 u_1 + 3\chi_2 u_2 + 3\chi_3 u_3 & -(\chi_1 u_2 + \chi_2 u_1) & -(\chi_1 u_3 + \chi_3 u_1) \\ (\chi_2 u_1 + \chi_1 u_2) & 3\chi_1 u_1 + 6\chi_2 u_2 + 3\chi_3 u_3 & -(\chi_2 u_3 + \chi_3 u_2) \\ -(\chi_3 u_1 + \chi_1 u_3) & (\chi_3 u_2 + \chi_2 u_3) & 3\chi_1 u_1 + 3\chi_2 u_2 + 6\chi_3 u_3 \end{bmatrix}.$$

Les calculs précédents ne font pas état des modifications dues à la pénétration des ions contigus. L'effet essentiel de cette pénétration revient à diminuer l'importance de la composante p_3 du moment induit des deux ions contigus à l'ions situé en O et placés sur l'axe Ox_3, en ce qui concerne sa contribution à la composante E'_3 du champ induit. Dans le cas extrême où cette contribution est nulle, le coefficient de $\chi_r u_r$ dans l'expression de $(E'_r)_{\text{imp.}}$ est accru de $\frac{24\pi}{a^3} \cdot 4$, ce qui conduit finalement au tenseur $[\mathbf{G}'']$. La modification augmente légèrement le pouvoir diffusant des ondes transversales.

$$[\mathbf{G}''] = \begin{bmatrix} 6,64\chi_1 u_1 + 3\chi_2 u_2 + 3\chi_3 u_3 & -(\chi_1 u_2 + \chi_2 u_1) & -(\chi_1 u_3 + \chi_3 u_1) \\ -(\chi_2 u_1 + \chi_1 u_2) & 3\chi_1 u_1 + 6,64\chi_2 u_2 + 3\chi_3 u_3 & -(\chi_2 u_3 + \chi_3 u_2) \\ -(\chi_3 u_1 + \chi_1 u_3) & -(\chi_3 u_2 + \chi_2 u_3) & 3\chi_1 u_1 + 3\chi_2 u_2 + 6,64\chi_3 u_3 \end{bmatrix}. \qquad (9)$$

Le cristal diffuse ainsi la lumière incidente en se comportant comme une source dont l'intensité donnée par les formules classiques du rayonnement du dipôle [6], s'exprime par la formule

$$I = \frac{c}{4\pi}\frac{16\pi^4}{\lambda^4}\overline{(\mathfrak{M}\mathbf{q})^2}. \qquad (10)$$

en ce qui concerne la lumière diffusée correspondant à une direction de polarisation indiquée par le vecteur unitaire $\mathbf{q}$. Le trait supérieur est le symbole d'une moyenne dans le temps qui a pour effet de remplacer le facteur $\sin^2 2\pi(\nu' t + \beta)$ par $\frac{1}{2}$. La formule ainsi obtenue va nous permettre de discuter un certain nombre d'aspects du problème de la diffusion.

Calcul de l'intensité diffusée dans un cas particulier. — Nous allons supposer dans toute cette étude que la lumière excitatrice se propage dans le cristal suivant un axe quaternaire, soit Ox_1. Il faut alors examiner dans chaque cas les valeurs que l'on doit prendre pour les composantes u_1, u_2, u_3, de l'onde élastique diffusante. Ces composantes sont données par un système classique d'équations [7] que nous écrirons dans le cas d'un cristal cubique en tenant compte du fait que le tableau des 21 coefficients de Voigt [8] se simplifie et devient [9]

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{23} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{44} \end{matrix}$$

Le système de Born devient alors, en désignant par ρ la masse spécifique du cristal et c la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans la direction du vecteur χ de cosinus directeurs α, β, γ.

$$\rho c^2 u_1 = [c_{11}\alpha^2 + c_{44}(\beta^2 + \gamma^2)]u_1 + c_{23}\alpha(\beta u_2 + \gamma u_3),$$
$$\rho c^2 u_2 = [c_{11}\beta^2 + c_{44}(\gamma^2 + \alpha^2)]u_2 + c_{23}\beta(\gamma u_3 + \alpha u_1),$$
$$\rho c^2 u_3 = [c_{11}\gamma^2 + c_{44}(\alpha^2 + \beta^2)]u_3 + c_{23}\gamma(\alpha u_1 + \beta u_2).$$

L'étude de ce système montre que, en général, on ne saurait parler en toute rigueur d'ondes élastiques longitudinales et transversales, sauf pour certaines directions privilégiées de χ, en particulier lorsqu'il est pris suivant l'un des axes d'ordre quatre, trois ou deux du cristal; dans les autres directions, la classification ne vaut que d'une manière approximative. Nous allons à titre d'exemple expliciter les calculs dans le cas important où l'excitation et l'observation ont lieu suivant deux axes quaternaires, soit respectivement Ox_1 et Ox_2. Le vecteur χ

est alors dirigé suivant l'un ou l'autre des deux axes binaires bissecteurs, suivant qu'il s'agit de l'une ou l'autre des deux composantes du doublet de Brillouin.

Traitons par exemple le cas de la raie antistokes

$$\left(\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}},\ \beta = \frac{1}{\sqrt{2}},\ \gamma = 0\right).$$

Le système des équations homogènes ci-dessus n'admet des solutions non toutes nulles en u_1, u_2, u_3, que si leur déterminant est égal à zéro, ce qui conduit à trois groupes de solutions :

Onde transversale :

$$c' = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}},$$
$$u_1 = u_2 = 0,$$
$$u_3 = u'.$$

Onde longitudinale :

$$c'' = \sqrt{\frac{c_{44} + c_{11} + c_{23}}{2\rho}},$$
$$u_1 = u_2 = \frac{u''}{\sqrt{2}},$$
$$u_3 = 0.$$

Onde transversale :

$$c''' = \sqrt{\frac{c_{44} + c_{11} - c_{23}}{2\rho}},$$
$$u_1 = -u_2 = \frac{u'''}{\sqrt{2}},$$
$$u_3 = 0.$$

Nous allons utiliser maintenant les formules (8), (9) et (10) pour le calcul de la diffusion par chacune de ces ondes qui sont indépendantes, de telle sorte que les intensités diffusées s'ajoutent. Nous considérerons deux cas suivant la polarisation de la lumière incidente.

Lumière incidente polarisée suivant Ox_2 ($E_1 = E_3 = 0$; $E_2 = E$). — Le tableau ci-contre donne la valeur des composantes du vecteur $[\mathbf{G}'']\mathbf{E}$ suivant le type de l'onde élastique indiqué par sa vitesse de propagation.

Axe.	c'.	c''.	c'''.
Ox_1.....	0	$-\chi u''$	0
Ox_3.....	$-\dfrac{\chi u'}{\sqrt{2}}$	0	0

L'intensité moyenne diffusée est alors donnée par les formules suivantes pour chacune des directions de polarisation.

Suivant Ox_1 :

$$I_1 = \frac{c}{4\pi}\,\frac{16\pi^4}{\lambda^4}\,\frac{1}{2}\,(4\pi n\,1{,}42.10^{-24}\,\chi u'')^2 E^2.$$

Suivant Ox_3 :

$$I_3 = \frac{c}{4\pi}\,\frac{16\pi^4}{\lambda^4}\,\frac{1}{2}\left(4\pi n\,1{,}42.10^{-24}\,\frac{\chi u'}{\sqrt{2}}\right)^2 E^2.$$

Lumière incidente polarisée suivant Ox_3 ($E_1 = E_2 = 0$; $E_3 = E$). — Nous aboutissons de même au Tableau suivant :

Axe.	c'.	c''.	c'''.
Ox_1.....	$-\dfrac{\chi u'}{\sqrt{2}}$	0	0
Ox_3.....	0	$3\chi u''$	0

L'intensité moyenne diffusée possède alors la valeur suivante pour chacune des directions de polarisation.

Suivant Ox_1 :

$$I_1 = \frac{c}{4\pi}\,\frac{16\pi^4}{\lambda^4}\,\frac{1}{2}\left(4\pi n\,1{,}42.10^{-24}\,\frac{\chi u'}{\sqrt{2}}\right)^2 E^2.$$

Suivant Ox_3 :

$$I_3 = \frac{c}{4\pi}\,\frac{16\pi^4}{\lambda^4}\,\frac{1}{2}\,(4\pi n\,1{,}42.10^{-24}\,3\chi u'')^2 E^2.$$

Si l'on opère en lumière naturelle, les intensités obtenues dans chacun des deux cas s'ajoutent. Pour terminer le calcul, il nous faut évaluer les produits $\chi u'$ et $\chi u''$. La théorie des quanta permet de calculer l'énergie w_ν prise à une température absolue T par chaque onde élastique de fréquence ν qui est assimilée à un oscillateur, et auquel s'applique la formule de Planck [10],

$$w_\nu = \frac{h\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right) - 1} + \frac{h\nu}{2}.$$

La fréquence ν est liée à la longueur du vecteur de propagation χ par la relation $\nu = c\chi$, c désignant comme ci-dessus la vitesse des ondes élastique supposée indépendante de la fréquence, ainsi qu'il est légitime de le faire dans le domaine considéré. Cette fréquence varie de zéro ($\mathbf{k} = \mathbf{k}'$), à un maximum pour $\mathbf{k} = -\mathbf{k}'$, soit $\chi = 2k = \frac{2}{\lambda}$ ou $\nu = \frac{2c}{\lambda}$. La quantité $\frac{h\nu}{kT}$ est alors de l'ordre du millième dans les conditions usuelles de température, de sorte que contrairement à ce qui se passe dans le domaine des rayons X, elle est suffisamment petite pour que le développement de l'exponentielle se limite au second terme, ce qui revient à prendre kT pour énergie de l'onde. Comme cette énergie est d'autre part égale à $2\pi^2\nu^2u^2mn$, m étant la masse de la

maille; $m = \rho a^3$, et ρ la masse spécifique du cristal, on a

$$\chi^2 u^2 = \frac{kT}{2\pi^2 mnc^2}.$$

(La constante de Boltzman k constamment associée à la température T ne peut être confondue avec le module du vecteur de propagation).

Il résulte de cette valeur de χu, que les intensités diffusées sont proportionnelles au nombre de mailles, soit au volume diffusant. Nous allons calculer l'intensité diffusée par l'unité de volume qui contient $n = \frac{1}{a^3}$ mailles. Introduisons le coefficient numérique calculé pour $\lambda = 0^{\mu},5$

$$K = \frac{16\pi^4}{\lambda^4}(4\pi\, 1,42.10^{-24})^2 \frac{kT}{2\pi^2 \rho a^6} = 0,245.10^4.$$

Les intensités et les coefficients de dépolarisation ont alors comme valeurs respectives :

Lumière excitatrice polarisée suivant Ox_2,

$$I_1 = \frac{Kc}{8\pi c''^2}, \qquad I_3 = \frac{Kc}{8\pi 2c'^2} \qquad \text{et} \qquad \rho = \frac{I_1}{I_3} = \frac{2c'^2}{c''^2};$$

Lumière excitatrice polarisée suivant Ox_3,

$$I_1 = \frac{Kc}{8\pi 2c'^2}, \qquad I_3 = \frac{9Kc}{8\pi c''^2} \qquad \text{et} \qquad \rho = \frac{I_1}{I_3} = \frac{c''^2}{18c'^2};$$

Lumière excitatrice naturelle,

$$I_1 = \frac{c}{8\pi} K\left(\frac{1}{c''^2} + \frac{1}{2c'^2}\right),$$

$$I_3 = \frac{c}{8\pi} K\left(\frac{1}{2c'^2} + \frac{1}{c''^2}\right),$$

$$\rho = \frac{I_1}{I_3} = \frac{c''^2 + 2c'^2}{c''^2 + 18c'^2}.$$

Les valeurs de c' et de c'' seront calculées en prenant en C. G. S.

$$c_{11} = 4,77.10^{11}, \qquad c_{44} = 1,29.10^{11}, \qquad c_{23} = 1,32.10^{11};$$

ce qui conduit à

$$c' = 2,44.10^5 \text{ cm : s},$$

$$c'' = 4,12.10^5 \text{ cm : s} \qquad \text{et} \qquad c''' = 3,30.10^5 \text{ cm : s}.$$

Le fait que les ondes longitudinales sont plus rapides que les transversales a pour conséquence que ce sont les ondes transversales qui apportent la plus forte contribution à la diffusion totale. Nous avons ainsi.

Excitation polarisée suivant Ox_2

$$I_1 = 1,44.10^{-8}\frac{c}{8\pi}E^2, \qquad I_3 = 2,06.10^{-8}\frac{c}{8\pi}E^2,$$

$$\rho = \frac{I_1}{I_3} = 0,70.$$

Excitation polarisée suivant Ox_3

$$I_1 = 2,06.10^{-8}\frac{c}{8\pi}E^2, \qquad I_3 = 12,96.10^{-8}\frac{c}{8\pi}E^2,$$

$$\rho = \frac{I_1}{I_3} = 0,16.$$

Excitation en lumière naturelle

$$I_1 = 3,50.10^{-8}\frac{c}{8\pi}E^2, \qquad I_3 = 15,02.10^{-8}\frac{c}{8\pi}E^2,$$

$$\rho = \frac{I_1}{I_3} = 0,23.$$

Nous mettons ainsi en évidence l'intensité dans le faisceau incident polarisé

$$I_0 = \frac{c}{8\pi}E^2.$$

Le rapport $\frac{I}{I_0}$ a reçu le nom de constante de Lord Rayleigh [11]. C'est le rapport entre l'intensité lumineuse diffusée par 1 cm³ perpendiculairement au faisceau incident, et l'éclairement produit par le faisceau incident sur un plan normal à ce faisceau. C'est une grandeur accessible à l'expérience. Les calculs que nous venons de faire pouvant être reproduits sans modification pour la composante stokes du doublet, il en résulte une valeur totale de la constante R de Lord Rayleigh égale à $10,6.10^{-8}\,\text{cm}^{-1}$. Nous comparons cette valeur à celles que l'expérience fournit pour d'autres corps :

Air (conditions normales).......	$1,6.10^{-8}$
ClNa (calcul ci-contre).........	18,5 »
Eau liquide.....................	300. »
Benzène liquide.................	2700 »

La diffusion du cristal est donc nettement plus faible que pour les liquides, et se rapproche plutôt de celle des gaz, ce qui est établi au moins qualitativement par l'expérience.

Conclusion. — L'étude précédente a mis en évidence le rôle prépondérant de ce que nous avons appelé diffusion quadrupolaire et qui n'est en fait qu'une diffusion causée par la variation du champ moléculaire. Les études précédentes de Rocard [12] sur la diffusion par les fluides avaient déjà mis en évidence cette même cause dans un autre domaine. Les nouveaux termes ainsi introduits sont cause de ce que les phénomènes de diffusion sans changement de fréquence ne peuvent être représentés par un tenseur des polarisabilités à coefficients constants. Une telle représentation ne serait d'ailleurs compatible avec la symétrie du cristal que dans le cas d'un tenseur diagonal. Il semble permis de penser que les anomalies de polarisation observées pour les raies Raman d'un certain nombre de substances relèvent des mêmes explications [13].

Des expériences sont en cours au laboratoire de M. Kastler, par Chapelle et Frühling pour vérifier les conclusions obtenues, en opérant sur un cristal artificiel de ClNa.

Nous remercions M. Cabannes, Membre de l'Institut, de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail qui a été entrepris sur les conseils de M. Kastler, Professeur à la Sorbonne. Nous exprimons notre reconnaissance toute particulière à Jean Chapelle et à Frühling, du Laboratoire de M. Kastler, qui ont bien voulu refaire tous les calculs.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Laval, *J. de Physique*, 1943, 8e série, **1**, p. 1; *Bull. Soc. franç. de Min.*, 1941, **64**, p. 55.
[2] Placzek, *Hana. der Radiologie*, IV-2, Leipzig, 1934.
[3] Mott et Gurney, *Electronic proce.ses in ionic cristals*, Oxford 1940 (Chap. I, § **5**).
[4] J. Cabannes, *Revue scient.*, n° **3205**, février 1942.
[5] Becker, *Theorie der Elektrizität*, Leipzig 1933 (B. II, § **22**).
[6] Placzel, *Ibid.*
[7] Born, *Dynamik der Kristallgitter*, Leipzig 1915, paragraphe **12**.
[8] Born, *Ibid*, paragraphe **5**.
[9] Born, *Ibid.*, paragraphe **7**.
[10] Brillouin, *J. de Physique*, 1935, 7e série, **6**, p. 185.
[11] Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris 1929, p. 38.
[12] Cabannes, *Ibid.* (Chap. XIV, p. 265).
[13] J. Cabannes et D. Osborne, *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **193**, p. 1410. 4 L. Couture, *Annales de physique*, 1947, **2**, p. 5.

VARIATION DE LA PÉRIODE DU NUCLIDE ^{7}Be EN FONCTION DU DEGRÉ D'IONISATION DE L'ATOME

Par R. BOUCHEZ, R. DAUDEL, P. DAUDEL et R. MUXART.
Institut du Radium, Paris.

Sommaire. — On étudie théoriquement l'influence de l'ionisation de l'atome sur la période de désintégration par capture d'électrons orbitaux. La théorie indique pour le ^{7}Be une variation de la période de l'ordre de 1 pour 100 entre l'atome neutre et l'ion Be^{++}. Les premiers résultats expérimentaux donnent une nette indication en faveur de cette variation. La période du ^{7}Be a été trouvée égale à (54,3 + 0,5)j.

1. Introduction. — La capture K est le seul phénomène de capture de négaton orbital actuellement observé. Toutefois, la capture d'électrons appartenant aux couches L, M, ..., peut se produire : nous désignerons par P_K la probabilité que le négaton capturé appartienne à la couche K, P_L, celle qu'il appartienne à la couche L, etc. La probabilité totale de capture d'électrons orbital est $P = P_K + P_L + \dots$. Le terme P_K est en général beaucoup plus grand que P_L, ..., et il est très difficile d'observer les captures d'ordre supérieur à K.

Si l'on ionise un atome, dont le noyau se désintègre par capture, on réduit, de ce fait, les possibilités de capture d'électrons. Il en résulte que la probabilité totale de désintégration diminue; ou, encore, que la période augmente. Par exemple, si l'on ionise complètement la couche L_1 de l'atome ^{7}Be, la capture L ne pourra se produire et la période de l'ion Be^{++} sera théoriquement plus grande que celle de l'atome neutre. Ce fait a été signalé indépendamment par E. Segré [1] et R. Daudel [2]. Dans le cas de l'atome neutre, la probabilité de désintégration est $P_K + P_L$, elle devient P_K pour Be^{++}. La variation de période s'écrit alors $\frac{\Delta T}{T} = \frac{P_L}{P_K}$, elle peut se calculer aisément à partir des formules classiques de la mécanique ondulatoire.

La probabilité d'une transition s'écrit

$$P = K\rho \left| \int \psi_f^* H \psi_i \, d\tau \right|^2,$$

où ψ_i décrit l'état initial du système, ψ_f l'état final et ρ dénombre les différents états finaux possibles.

Pour la capture, on a $\psi_i = u_m \varphi$, φ décrit l'électron avant la capture, u_m le noyau initial.

$\psi_f = u_n \Phi$, Φ décrit le neutrino éjecté, u_n le noyau final, d'où

$$P = K\rho \left| \int u_n^* \Phi^* H u_m \varphi \, d\tau \right|^2.$$

Pratiquement, Φ et φ restent constants dans le noyau.

$$P = K\rho \left| \Phi_0^* \varphi_0 \int u_n^* H u_m \, d\tau \right|^2,$$

Φ_0^*, φ_0 : valeurs de Φ^* et φ à l'intérieur du noyau.

Ceci revient à admettre que H n'a pas d'action sur φ, ce qui est une approximation acceptable dans le cas des transitions permises.

La densité ρ des états du neutrino est donnée par la relation

$$\rho = \frac{8\pi E^2}{h^3 C^3},$$

E étant l'énergie emportée par le neutrino

$$E = \Delta W + mc^2\gamma.$$

ΔW, énergie de la transition nucléaire;
$mc^2\gamma$, énergie propre de l'électron sur la couche K (ou L); par exemple $\gamma_K = \sqrt{1 - \alpha^2 z^2}$ où α est la constante de structure fine.

On peut alors écrire

$$P = \frac{K 8\pi}{h^3 c^3} (\Delta W + mc^2\gamma)^2 \left| \varphi_0 \Phi_0^* \int u_n^* H u_m \, d\tau \right|^2.$$

Finalement

$$\frac{P_L}{P_K} = \left| \frac{\Delta W + mc^2\gamma_L}{\Delta W + mc^2\gamma_K} \right|^2 \left[\frac{(\varphi_L)_0}{(\varphi_K)_0} \right]^2.$$

Dans le cas du Be, $\frac{P_L}{P_K} \simeq \left[\frac{(\varphi_L)_0}{(\varphi_K)_0} \right]^2$ l'énergie des niveaux K et L de l'ordre d'une centaine d'électron-volt étant négligeable devant $\Delta W + mc^2$ de l'ordre

de 0,8 MeV

$$(\gamma_L \sim \gamma_K \sim 1).$$

Chaque électron se déplace dans le champ de Coulomb et suit l'équation de Dirac correspondant à ce champ. Pour Z petit le rapport des fonctions g de Dirac est équivalent à celui des fonctions S de Schrödinger, en effet,

$$g \sim \frac{1}{r^{1-\gamma}} S,$$

d'où

$$\frac{g_L}{g_K} \sim \frac{r^{1-\gamma_K}}{r^{1-\gamma_L}} \frac{S_L}{S_K} \sim \frac{S_L}{S_K}.$$

Prenons donc

$$\varphi_K = 2\left(\frac{Z_K}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{R_K}{2}},$$

$$\varphi_L = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z_L}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2 - R_L)\, e^{-\frac{R_L}{2}}$$

avec

$$R = 2r\,\frac{mZe^2}{n},$$

Z_K et Z_L sont les valeurs de Z compte tenu des constantes d'écran. Dans le noyau, r est petit,

$$|\varphi_K|_0^2 \simeq 4\left(\frac{Z_K}{a_0}\right)^3, \qquad |\varphi_L|_0^2 \simeq \frac{1}{2}\left(\frac{Z_L}{a_0}\right)^3,$$

d'où

$$\frac{P_L}{P_K} \simeq \frac{1}{8}\left(\frac{Z_L}{Z_K}\right)^3.$$

Appliquons ce résultat au Be : la constante d'écran pour un électron K est 0,3; $Z_K = Z - 0,30$; pour un électron de la couche L_I,

$$Z_L \simeq Z - (0,35 + 2.0,85) = Z - 2,05,$$

la constante d'écran étant de 2,05,

$$\frac{P_L}{P_K} \simeq \frac{1}{8}\left(\frac{Z - 2,05}{Z - 0,30}\right)^3 \simeq 1,8.10^{-2}.$$

La contribution de la capture L est donc inférieure à 2 pour 100.

La variation de période due à l'ionisation de la couche L_I du Be est environ 2 pour 100.

Ce résultat suppose essentiellement que les captures K et L sont permises, ce qui est le cas pour le ^{7}Be d'après les règles de sélection de Gamow et Teller (Konopinsky [3]).

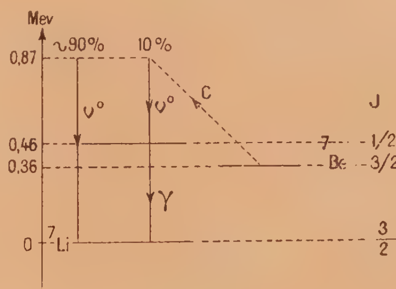


Fig. 1.

Pour calculer d'une manière plus rigoureuse l'influence de l'ionisation sur la période, il faudrait connaître l'état de l'ionisation de la couche L_I dans chacune des formes chimiques utilisées (Be métal pour l'atome neutre, BeF_2, $BeCl_2$, ..., pour l'ion Be^{++}), or cet état dépend de nombreux facteurs : nature de la liaison chimique, densité du métal....

Nous avons effectué des expériences en vue de mettre en évidence la variation de période prévue théoriquement. Les sources radioactives ^{7}Be sont obtenues à partir du Li, ^{6}Li (dn) ^{7}Be; après séparation chimique, une partie du Be est amenée sous forme Be métal, l'autre partie sous forme ion $^{++}$Be. Le rayonnement γ de 450 keV environ accompagnant la capture de ^{7}Be, permet de suivre l'activité des échantillons. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un bloc de cinq compteurs montés en parallèle, comme détecteur. Nous indiquons Tableau I un résumé des renseignements expérimentaux que l'on possède sur le ^{7}Be et figure 1 le schéma probable de la transition ^{7}Be — ^{7}Li.

Tableau I.

Période.	Émission.	Énergie (en MeV).	Auteurs.	Observations.
43 ± 6 j.......			Rumbaugh [4]	
53 ± 2 j.......			Hill [5]	Séparation chimique
	γ.............	0,46 ± 0,01	[4] [6]	Moyenne pondérée des résultats
	Pas de β^+.....		Rumbaugh [4]	Inférieur à 1 sur 1000 désintégrations

2. Appareillage. — Une variation de la période T de ^{7}Be détermine une variation du rapport des intensités de la source métal, dite M et de la solution ionisée, dite S. On a donc simplement à mesurer

l'intensité des deux échantillons M et S. La difficulté provient de la précision avec laquelle doit être effectuée la mesure.

Soient M_0 et S_0 l'intensité, à l'origine, des sources M et S, $\rho_0 = \frac{M_0}{S_0}$, on peut écrire

$$\frac{\rho_T - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\Delta T}{T} \cdot L\,2$$

si

$$\frac{\Delta T}{T} = 1 \text{ pour } 100, \qquad \frac{\Delta\rho}{\rho} \simeq 7.10^{-3}.$$

Pour mettre en évidence une variation de 1 pour 100 de la période, il est donc nécessaire de connaître ρ avec une précision d'au moins 7.10^{-5}, c'est-à-dire de mesurer l'intensité des sources M et S avec une précsion de 3.10^{-5} environ. Ceci nécessite de compter au moins 3.10^5 impulsions produites par M ou S. Avec un seul compteur,

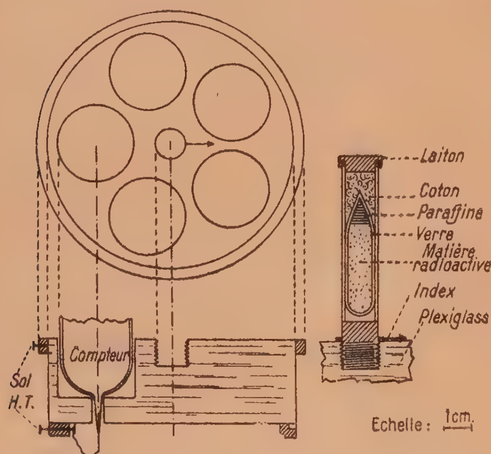


Fig. 2.

le taux de comptage ne peut dépasser 8 à 10.10^3 coups : mn, au delà les pertes apparaissent et la précision des mesures baisse notablement Pour ne pas trop augmenter la durée des mesures, nous avons été conduit à utiliser plusieurs compteurs en parallèle.

Le détecteur est formé de cinq compteurs en parallèle, reliés à une échelle de 1000. Ce dispositif permet de compter sans perte 4.10^4 coups : mn. L'étalonnage des pertes a été effectué avec ^{128}I (24,99 mn) : nous avons trouvé une période de (25,2 + 0,2 mn). Les pertes apparaissent à 4.10^4 coups : mn, et atteignent 1 pour 100 environ à 5.10^4 et 1,8 pour 100 à 6.10^4.

Les compteurs fournis par le C. E. A. ont une coque en verre de 3/10 de millimètre d'épaisseur, recouverte d'aquadag (longueur 10 cm, diamètre 2 cm). Ils sont remplis d'Argon et de méthylal (10 pour 100) à la pression totale de 10 cm de Hg. Leurs caractéristiques sont très bonnes. (Point de fonctionnement : 900 V, palier 200 V; pente environ 1 pour 100 pour 100 V) et ils sont très stables (variation $< 10^{-3}$ en six mois). Tous les compteurs utilisés avaient des caractéristiques voisines. Caractéristique de l'ensemble : palier, 150 V; point de fonctionnement 910 V; pente < 3 pour 100 pour 100 V.

Le bloc compteur, le porte source sont schématisés figure 2. Le tube de verre scellé contenant la matière active est introduit et fixé dans le porte source cylindrique en laiton, la source ainsi obtenue peut être vissée dans le bloc compteur et sa position repérée par index.

3. **Préparation des sources.** — Le Be est obtenu par bombardement du Li au cyclotron du Collège de France (temps d'irradiation : 120 h; quantité d'électricité totale : 1120 μA.h).

Le cible de lithium pesait 8 g et contenait des traces de cuivre.

La préparation des sources a été réalisée de la façon suivante :

1° Le glucinium formé dans le lithium est isolé par entraînement sous forme de glucine $Be(OH)_2$. Pour cela on traite la cible par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à totale dissolution. On dilue ensuite la liqueur obtenue et l'on ajoute 30 mg de chlorure de bérylium pur et inactif comme entraîneur. On précipite alors le bérylium sous forme de glucine en ajoutant de l'ammoniaque diluée jusqu'à obtention du pH 8. Le lithium et diverses impuretés (tel le cuivre) restent en solution. On filtre, lave soigneusement et sèche;

2° La glucine ainsi obtenue est transformée en chlorure de glucinium par attaque chlorhydrique suivie d'évaporation. Ce chlorure est ensuite réduit dans un courant d'hydrogène vers 600° par le sodium métal sur support de platine.

Une partie du glucinium obtenu sur la lame de platine est laissée telle et constitue la source M. Une partie égale est transformée en une solution de chlorure et constitue l'autre source S.

Remarquons qu'on peut obtenir une limite supérieure de la différence du degré d'ionisation des deux sources M et S.

L'électronégativité du chlorure est 3,1. Celle du glucinium 1,1. De sorte que le pour cent ionique de la liaison Cl-Gl est de l'ordre de 45 pour 100 seulement. C'est-à-dire que l'atome de glucinium renferme encore près de un électron L, quand il est sous forme de chlorure.

Nous espérons augmenter l'ionisation du métal en utilisant du fluorure de glucinium solide au lieu de chlorure. L'électronégativité du fluor étant 4,15, le pourcentage ionique de la liaison F-Gl doit

atteindre environ 80 pour 100 et il ne doit alors rester dans l'atome de glucinium qu'environ 0,4 à 0,5 électron L.

On pourrait croire d'autre part qu'une solution dans l'eau serait préférable. Il n'en est rien, car les ions s'y trouvent sous forme solvatée et c'est l'électronégativité de l'oxygène qui compte. Celle-ci (3,60) est plus faible que celle du fluor.

D'après ces remarques, on voit que dans le cadre de l'expérience actuelle, il ne faut pas espérer une perturbation de période dépassant

$$0,45 \times 1,8 = 0,8 \text{ pour } 100.$$

Et encore, cet écart est optimiste : des atomes de platine peuvent être mêlés au glucinium et limiter encore cet écart.

Nous pensons éviter dans l'avenir cette deuxième cause d'atténuation du phénomène en préparant le métal dans des nacelles d'alumine pure.

4. **Résultats expérimentaux.** — L'intensité des sources M et S est comparée à une source de référence U d'oxyde noir d'urane (24 000 c : mn environ dans les mêmes conditions d'utilisation que M et S).

A l'origine, les intensités des sources M et S sont égales à 2 pour 100 près (30 000 c : mn). L'intensité de chaque source est mesurée de minute en minute pendant 5 mn, et l'on effectue ces mesures alternativement sur M, S et U, jusqu'à atteindre la précision désirée. On ne tient pas compte des séries de mesures comportant des fluctuations anormales de U. Pratiquement, la décroissance des sources a été suivie jusqu'à 7000 c : mn, en deçà la durée d'une expérience devient trop grande et il n'est plus possible d'être certain de la stabilité des appareils pour déterminer l'intensité des sources M et S avec une précision d'au moins 3.10^{-3}.

Tableau II.

$\rho = \frac{I_M}{I_S}$.	t (en jours).
$1,017 \pm 4.10^{-3}$	0
$1,015 \pm 4$	5
$1,017 \pm 6$	14,8
$1,014 \pm 6$	16,8
$1,012 \pm 5$	31
$1,012 \pm 6$	49,04
$1,011 \pm 5$	117,56

Nous avons indiqué dans le Tableau II les variations du rapport ρ des intensités I_M et I_S, sur la figure 3 la courbe de décroissance de l'intensité de la source M.

En ce qui concerne la variation de ρ, on voit que l'écart total le plus probable $(6,10^{-3})$ est inférieur au maximum de l'erreur possible (910^{-3}); on ne peut donc conclure d'une façon certaine. Toutefois, la diminution constante de ρ donne une indication

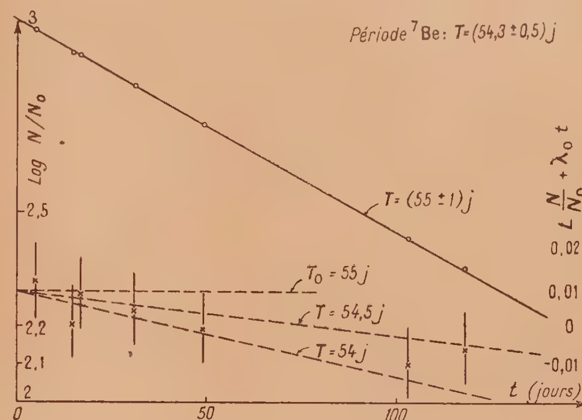


Fig. 3.

en faveur d'une variation de la période; la valeur la plus probable de $\frac{\Delta T}{T}$ étant 5.10^{-3} environ avec une dispersion du même ordre de grandeur autour de cette valeur.

Les expériences précédentes permettent, en outre, de donner une valeur précise de la période du ^{7}Be. D'après la courbe de la figure 3, $T_0 = (55 + 1)$ j.

Pour chaque expérience, nous avons, sur la figure 3, représenté aussi les variations de $L\frac{N}{N_0} + \lambda_0 t$ en fonction de t

$$\left(\lambda_0 = \frac{L_2}{T_0},\ T_0 = 55 \text{ j}\right).$$

Cette représentation très sensible au voisinage de T_0 permet d'attribuer au ^{7}Be la période $(54,3 \pm 0,5)$ j.

5. **Conclusion.** — 1° Dans le cas du nuclide ^{7}Be, la théorie prévoit entre l'atome neutre (couche L_1 complète) et l'atome ionisé (couche L_1 vide) une différence de période de 2 pour 100 environ;

2° Les premiers résultats expérimentaux donnent une nette indication en faveur de cette variation de période en fonction du degré d'ionisation de l'atome, mais il n'est pas encore possible de donner un résultat quantitatif;

3° En outre, les expériences précédentes ont permis de préciser la valeur de la période $(54,3 \pm 0,5)$ j en accord avec le résultat de Hill [5] (53 ± 2) j.

Ce travail a été effectué à l'Institut du Radium, Laboratoire Curie et au Collège de France, laboratoire de Chimie nucléaire.

Nous sommes très reconnaissants au Professeur I. Curie de nous avoir constamment conseillé dans la réalisation de ce travail.

Nous remercions le Professeur F. Joliot pour l'intérêt bienveillant qu'il a accordé à cette recherche.

Manuscrit reçu le 10 octobre 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] E. Segré, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, p. 274.
[2] R. Daudel, *La Revue Scientifique*, Paris, 1947, **85**, p. 162.
[3] J. Konopinsky, *Rev. of Mod. Physics*, 1943, **15**, p. 4209.
[4] Rumbaugh, Roberts et Hafstad, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, p. 657.
[5] Hill, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 567 et 1076.
[6] Webster, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1932, A **136**, p. 428. — Savel, *Ann. de Phys.*, 1932, II, p. 488. — Bothe, *Z. f. Physik*, 1936, **100**, p. 273. — Speh, *Phys. Rev.*, 1936, **50**, p. 689. — Fowler et Lauritsen, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 841. — Graves, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 855. — Livingston et Hoffmann, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, p. 227. — Zlotowsky et Williams, *Phys. Rev.*, 1942, **62**, p. 29. — N. Feather, *Reports on progress in Physics*, 1940, **74**, vol. VII. — Rubin, *Phys. Rev.*, 1941, **59**, p. 216; 1946, **69**, p. 134. — Siegbahn, *Ark. f. Mat. Ast. O fysik*, 1946, **34** B, p. 6.

SUR UN SILICATE DE CADMIUM LUMINESCENT (*Suite.*)

Par A. LEVIALDI et V. LUZZATI.

Discussion des résultats. — Dans la discussion des processus élémentaires qui accompagnent les phénomènes luminescents, nous allons employer les concepts et la terminologie consacrés par l'usage.

Nous suivrons, en particulier, les idées générales et la classification de Randall, Wilkins et Garlick ([4]), dans les travaux desquels se trouve la base théorique de cet exposé.

Dans l'étude de nos « phosphores » nous allons introduire, en première approximation, deux mécanismes élémentaires différents (entre lesquels il n'existe pas de ligne de démarcation bien nette au point de vue physique).

1° Un premier mécanisme que nous appellerons à « cycle lent », grâce auquel les électrons arrachés de leurs centres luminescents et amenés dans la bande de conductivité, tombent dans des trappes très stables à la température ordinaire.

2° Un deuxième mécanisme ou « cycle rapide », suivant lequel les électrons, après le processus d'excitation, reviennent à leur état fondamental dans les centres luminescents en un temps très court à l'échelle de nos expériences. Cette deuxième catégorie comprend d'une façon générale, tout processus élémentaire ne présentant pas de phénomènes d'inertie perceptibles sur nos courbes. Elle peut donc comprendre des processus d'excitation sans ionisation ([7]), des processus bimoléculaires dus au temps que l'électron passe dans la bande de conductivité ([8]) et tout mécanisme par trappes électroniques de faible stabilité.

Nous schématiserons le mécanisme de première excitation de la façon suivante : nous admettrons que la probabilité de sortie d'une trappe est nulle à la température ordinaire où se font les expériences; par conséquent l'émission de la lumière visible se produit exclusivement par « cycle rapide ». Les électrons qui passent dans la bande de conduction suivent en partie un « cycle lent » en occupant les trappes disponibles, en partie un « cycle rapide », et ce sont ces derniers qui sont responsables de l'émission lumineuse à chaque instant. La différence très nette entre les courbes de première excitation (*fig.* 2, 3, 5) où l'accroissement est lent, et la courbe de deuxième excitation [*fig.* 6 (1)], où le maximum est atteint presque instantanément, rend ce schéma plausible. La propriété

$$f_i(t) = f_h(t + \Delta t_{ih}), \qquad (3)$$

des courbes, dont l'excitation a été interrompue, prouve qu'il n'y a pas de variation sensible du nombre des trappes occupées pendant les premières 5 mn d'extinction à la températion ambiante, ce qui justifie la distinction des processus « cycle rapide » et « cycle lent ».

D'autre part, les courbes de la figure 3 *b* montrent que, pendant les trois premières secondes d'excitation, la loi d'accroissement est différente de celle qui est suivie par la suite. Il paraît raisonnable de supposer que les électrons du « cycle rapide » en sont responsables.

Si nous supposons que I électrons par seconde passent des centres luminescents à la bande de conduction et qu'un nombre Ikn proportionnel au nombre n des trappes disponibles tombe dans ces trappes, le nombre des électrons qui reviendront aux centres pendant un « cycle rapide » sera égal à $y = I(1 - kn)$, qui représente la loi d'émission lumineuse. Par conséquent, si nous admettons que tous les électrons libérés des centres tombent dans les trappes, ou reviennent aux centres avec une transition lumineuse, nous voyons que $Ikn = I - y$; d'autre part, quand toutes les trappes sont occupées, $n = 0$, $I - y_\infty = 0$, et nous pouvons écrire

$$n = \frac{1}{k y_\infty}(y_\infty - y), \qquad (4)$$

qui indique que la différence entre le maximum d'émission et l'émission à chaque instant, est proportionnelle au nombre des trappes disponibles. Nous avons déjà utilisé cette propriété.

Soulignons encore que la relation I = const. équivaut à considérer comme constant le coefficient d'absorption du « phosphore »; l'intensité ultraviolette incidente sur le « phosphore » est restée en effet la même.

([7]) RANDALL et WILKINS [note ([4])] étudient l'extinction du silicate de cadmium au moyen d'un phosphoroscope comme celui de Bünger Fleschsig pendant les premiers 10^{-1} s et observent une loi exponentielle dans laquelle τ prend une valeur comprise entre 25 et 40.10^{-3} s indépendante de l'intensité de l'excitation.

([8]) A. ROMANOVSKY, *Doklady*, U. R. S. S., 1942, **36**, p. 125; 1943, **39**, p. 299.

Une conséquence immédiate de (4) est que la surface

$$E=\int_0^\infty [y_\infty - y(t)]\,dt$$

représente l'énergie accumulée dans le « phosphore » pendant l'excitation $y(t)$. Nous avons déjà signalé cette propriété à un autre endroit de cette note.

Nous allons essayer maintenant de déterminer la loi d'accroissement de l'émission en nous appuyant sur les hypothèses précédentes.

Soient :

n, le nombre des trappes disponibles à chaque instant;

n_1, le nombre total des trappes;

α, la section efficace des trappes pour la capture des électrons de la bande de conduction

$$dn = -\alpha I n\, dt, \qquad n = n_1\, e^{-\alpha I t}. \qquad (5)$$

Dans cette équation nous avons supposé que le nombre des cycles rapides possibles est beaucoup plus grand que le nombre total des trappes stables.

L'expression (5) a été calculée en admettant la constance de la section efficace de toutes les trappes et une occupation permanente des trappes à la température des expériences et pendant l'excitation. Si le « phosphore » possède m familles de n trappes chacune, de section efficace α_i, l'équation (5) prend la forme

$$n=\sum_{i=0}^{m} n_i\, e^{-\alpha_i I t}. \qquad (5')$$

L'analyse des courbes de la figure 3 *b* montre bien que leur représentation est impossible par une équation du type (5) tandis que (5′) donne une coïncidence excellente dès que nous la considérons comme formée par deux termes

$$n = n_1\, e^{-\alpha_1 I t} + n_2\, e^{-\alpha_2 I t}.$$

Remarquons que la précision de l'expérience n'est pas suffisante pour vérifier cette loi à quatre paramètres arbitraires n_1, n_2, α_1, α_2. Aussi préférons-nous appuyer notre discussion sur l'examen de l'ensemble des propriétés. L'écart que nous venons de signaler entre la loi exponentielle et la forme des courbes expérimentales peut recevoir les explications suivantes [9] :

1° Présence d'un *effet de lumière rouge*. — On appelle généralement effet de lumière rouge l'augmentation de la probabilité de libération des trappes sous l'influence de la radiation excitatrice [8].

Nous pouvons donc écrire

$$dn = -\alpha I n\, dt + \beta(n_1 - n)\, dt,$$

où n, α, n_1, I ont la même signification que dans l'équation (5). $\beta = \beta\,(I)$ est la probabilité de libération des trappes qui, en raison de l'effet de lumière rouge, dépend de I.

Observons que, toujours par effet de lumière rouge, le nombre des trappes disponibles n'est pas nul à l'état de saturation, comme il arriverait si nous supposions stables les trappes, mais qu'il prend la valeur

$$n_\infty = \frac{n_1 \beta}{\alpha I + \beta}. \qquad (6)$$

L'expérience complémentaire n° 4 fut réalisée dans le but de vérifier l'identité des états de saturation pour des I différents. Le résultat de cette expérience étant que n_∞ est indépendant de I, il faut, pour que cette condition soit réalisée, que, d'après (6), $\beta = 0$ (trappes stables), où $\beta = \gamma I$ ($\gamma = \text{const}$) [10]. Dans le cas de l'existence d'un effet de lumière rouge du type $\beta = \gamma I$, il est raisonnable de le supposer d'intensité différente pour des trappes de profondeur variable; ce qui conduit à une équation du type

$$n=\sum n_i\, e^{-\delta_i I t}.$$

2° On admet généralement que le coefficient d'absorption de l'ultraviolet reste constant pour les « phosphores » pendant l'excitation. Ceci équivaut à admettre qu'en tout instant le nombre total de centres luminescents est beaucoup plus élevé que celui des centres excités; c'est ce qui a été démontré expérimentalement dans certains cas [11].

Pendant la première excitation de notre « phosphore » un grand nombre d'électrons restent fortement liés dans leurs trappes, et, en conséquence, le nombre de centres excités est beaucoup plus faible au commencement de l'excitation qu'à l'état de saturation. Il semble raisonnable de supposer qu'en ce cas le coefficient d'absorption puisse se modifier; le manque de mesures absolues et l'ignorance du nombre des centres luminescents rend très difficile jusque maintenant la détermination de cette variation. L'effet de cette variation supposée pourrait parfaitement justifier l'écart avec la forme exponentielle.

3° Si le « phosphore » possédait plusieurs familles de trappes, pour chacune desquelles il fut possible de définir la profondeur E_i le nombre de trappes n_i,

[9] Pendant les trois ou quatre premières secondes, nous admettons que les processus à « cycle rapide » peuvent avoir une influence sur l'allure de la courbe; soit à cause de la superposition de l'inertie de la photo-cellule et de celle du galvanomètre, ces portions des courbes doivent être considérées sans valeur; par conséquent, il serait inutile d'en chercher une interprétation.

[10] Le développement de cette hypothèse, appliquée aux mécanismes bimoléculaires, a été fait par A. Romanovsky [note [8]].

[11] A. Romanowsky, *Doklady*, U. R. S. S., 1941, **31**, p. 863.

et la section efficace α_i, l'équation (4) nous donnerait

$$n = \sum n_i \, e^{-\alpha_i I t},$$

si toutefois la section efficace des trappes d'une même famille était différente de celle d'une autre. Cette hypothèse sur la différence de section efficace expliquerait parfaitement la forme des courbes expérimentales.

Néanmoins, les résultats de nos courbes en fonction de la température (*fig.* 3 *a*) paraissent exclure cette supposition. En effet, nous observons que les courbes en fonction des divers traitements thermiques se maintiennent proportionnelles entre elles

$$f_h(t) = k_{hk} f_k(t), \tag{2}$$

ce qui équivaut à supposer que, dans

$$n_h = f_h(t) = \sum n_{ih} \, e^{-\alpha_i I t}$$

et

$$n_k = f_k(t) = \sum n_{ik} \, e^{-\alpha_i I t},$$

la relation des n_{ik} et n_{ik} est constante, c'est-à-dire que pour toutes les courbes, la distribution spécifique des trappes en fonction de la profondeur est constante. Rappelons maintenant que chaque courbe a été obtenue en saturant d'abord toutes les trappes, et en soumettant ensuite le « phosphore » au traitement thermique indiqué. Pendant ce traitement les trappes de diverses profondeurs se libèrent de façon différente, en plus grand nombre les moins stables et en plus petit nombre les plus profondes. C'est-à-dire qu'après les avoir chauffées, la distribution spécifique des trappes non occupées, en fonction de leur profondeur, dépend du traitement thermique, et varie pour chacune des courbes. Ceci contredit l'observation exposée ci-dessus et conduit à croire qu'il n'existe pas de différence de section efficace.

Le même raisonnement permet d'exclure l'existence d'un effet de lumière rouge.

4° On pourrait essayer d'expliquer la forme des courbes en supposant qu'elle est due à *un effet de la pénétration de la radiation excitatrice* dans le « phosphore ». Nous allons déduire les conséquences de cette hypothèse. Admettons que le « phosphore » soit disposé en une couche uniforme d'épaisseur x_1, où les centres luminescents et les trappes seraient distribués d'une manière uniforme. Si I_0 photons par seconde arrivent à la surface du « phosphore » et si la loi de Beer sur l'absorption se vérifie, $I = I_0 e^{-\varphi x}$ photons par seconde arriveront à la couche de profondeur x, si φ est le coefficient d'absorption. Si nous admettons maintenant que le libre parcours moyen des électrons dans le cristal soit très inférieur à x ([11]), de sorte qu'un électron libéré par un centre qui se trouve à une profondeur x ne puisse pas s'échapper de la tranche d'épaisseur dx, où se trouve le centre même, nous pouvons écrire

$$dn = K \, e^{-\alpha I_0 t e^{-\varphi x}} \, dx = K \, e^{-\alpha I t} \, dx, \qquad K = \frac{n_1}{x_1}, \tag{7}$$

ce qui nous donne la loi de variation du nombre des trappes disponibles dans la couche de profondeur x et d'épaisseur dx. Calculons maintenant $\frac{dn}{dt}$,

$$n = K \int_0^{x_1} e^{-\alpha I_0 t e^{-\varphi x}} \, dx, \tag{7'}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K}{\varphi} \frac{1}{t} \left(e^{-\alpha I_0 t} - e^{-\alpha I_0 Z_1 t} \right), \qquad Z_1 = e^{-\varphi x_1}. \tag{8}$$

L'équation (8) se traduit dans la représentation graphique qu'on peut lui donner au moyen de transformations convenables, par une famille de courbes à laquelle peuvent parfaitement appartenir nos courbes expérimentales, dans des limites d'erreur raisonnables. Puisque l'irrégularité de la couche du « phosphore » nous éloigne de l'hypothèse formulée et qu'il est douteux qu'on puisse appliquer la loi de Beer et les simplifications schématiques des mécanismes électroniques qui nous permettent d'écrire (7), l'équation (8) ne doit être considérée que comme une approximation. Elle nous permet néanmoins d'observer que, du seul fait que l'on tient compte de l'effet de la pénétration, on obtient une loi beaucoup plus compliquée que la simple loi exponentielle et qui, sans doute, s'approche beaucoup plus de la réalité physique.

Trois observations importantes découlent de l'hypothèse que nous venons de discuter :

a. On a observé en discutant les courbes d'excitation relatives au « phosphore » vierge pour des intensités différentes d'ultraviolet que

$$y_i(t) = y_h(k_{ih} t). \tag{1}$$

Cette propriété se vérifie pour (7), (7') et (8). Plus encore, la constante k_{ik} qui apparaît en (1) doit être égale au rapport des intensités d'ultraviolet. Ces valeurs sont directement comparées dans le Tableau III, et bien que la coïncidence ne soit pas très apparente, les causes possibles d'erreur y sont discutées.

b. Les propriétés des courbes après le traitement thermique

$$f_i(t) = K_{ih} f_h(t) \tag{2}$$

sont parfaitement d'accord avec cette dernière interprétation. Dans l'équation (7) nous avons supposée égale la section efficace des diverses trappes et nous avons admis une distribution uniforme des trappes dans le volume du « phosphore ». Nous croyons éviter ainsi les objections formulées au paragraphe 3 ci-dessus.

c. La propriété

$$f_i(t) = f_h(t - \Delta t_{ih}) \quad (3)$$

des courbes d'excitation interrompue est aussi une conséquence de cette dernière hypothèse.

Après tout ce que nous avons dit ci-dessus, c'est cette interprétation qui pourrait s'appliquer à notre « phosphore » avec le moins de difficulté. L'importance de la pénétration de l'ultraviolet apparaît d'ailleurs dans les Tableaux I et II.

Nous observons qu'un effet de pénétration se fait sentir certainement sur les courbes d'excitation des « phosphores », bien qu'il soit difficile d'établir son importance [11].

La question de la couche optima dans les tubes fluorescents se rattache directement à cet effet [12].

Résumé et programme. — Nous avons étudié expérimentalement quelques propriétés du silicate de Cd luminescent avec un dispositif phosphoroscopique. Nous avons mis en relation l'allure des courbes d'excitation avec l'intensité des rayons ultraviolets, l'effet des divers traitements thermiques et les modifications introduites par l'interruption des rayons excitateurs.

Nous avons effectué également plusieurs observations complémentaires et de tout ceci nous avons déduit :

a. L'augmentation inattendue de rendement apparent du « phosphore » en fonction de l'augmentation d'intensité ultraviolette excitatrice, et nous avons essayé de l'expliquer;

b. Un ordre de grandeur de la profondeur des trappes de notre « phosphore » (1,4 eV);

c. Plusieurs propriétés des courbes expérimentales.

En essayant d'interpréter les propriétés du « phosphore » selon la théorie des trappes, nous avons discuté plusieurs explications et proposé un schéma suivant lequel l'influence de la pénétration de l'ultraviolet dans le « phosphore » serait très grande.

Notre programme est d'essayer d'obtenir des mesures absolues de l'intensité de l'ultraviolet excitateur et de la brillance du « phosphore » dans le but :

— de déterminer la nombre de trappes;

— de déterminer avec plus de précision la profondeur et la distribution des trappes par la méthode que nous avons proposée;

— de mesurer le coefficient d'absorption afin de connaître sa valeur absolue et ses variations possibles;

— d'étudier la relation entre la profondeur des trappes et la technique de préparation du « phosphore ».

Notre renvoi inattendu de l'Institut de Physique de l'Université de La Plata, qui est intervenu au moment de la crise récente de l'Université argentine, nous a obligés à interrompre nos travaux de laboratoire, et à publier la présente note sans avoir complètement achevé notre travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à l'ex-Doyen de la Faculté des Sciences Mathématiques du Littoral, M. Pla, à l'ex-Directeur de l'Institut de Physique de l'Université nationale de La Plata, M. Grinfeld, dont l'aide nous a permis d'entreprendre ce travail et à M. Isnardi, ex-Directeur de l'Institut de Physique sous la direction duquel il fut achevé à la Plata, République Argentine, en novembre 1946.

Manuscrit reçu le 8 décembre 1947.

(12) R. N. Tayer, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1945, **87**, p. 15.

Le Gérant : Maurice Blondin. 127023 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1947.